DIE PHOTOFOLGEREAKTION DER 1-(4'CHINOLYL)-2-(X'PYRIDYL)-ETHENE

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Bernd Ursin
aus Halle (Saale)

Düsseldorf 1984

DIE PHOTOFOLGEREAKTION DER 1-(4´CHINOLYL)-2-(X´PYRIDYL)-ETHENE

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Bernd Ursin
aus Halle (Saale)

Düsseldorf
1984

1.Berichterstatter: Prof. Dr. H.-H. Perkampus
2.Berichterstatter: Prof. Dr. H. Kleindienst

Diese Arbeit wurde in der Zeit von März 1981 bis Mai 1984
im Institut für Physikalische Chemie I der Universität Düsseldorf
unter der Anleitung von Prof. Dr. H.-H. Perkampus und
Prof. Dr. H. Kleindienst durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H.-H. Perkampus danke ich für die Anregung zu
dieser Dissertation, das Interesse am Fortgang der experimentellen
Untersuchungen und seine stete Diskussionsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. H. Kleindienst möchte ich für die Diskussion
der Auswertungsverfahren und der formal-kinetischen Theorie danken.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1 EINLEITUNG	1
1.1 Einführung	1
1.2 Kinetische Untersuchungen und Mechanismus	2
1.3 Problemstellung	4
1.4 Anwendungen	6
2 FORMALE KINETIK	9
2.1 Grundlagen	9
2.2 Zeitgesetze	10
2.2.1 Einheitliche Photoreaktionen	10
2.2.1.1 Irreversible Photoisomerisierung	
2.2.1.2 Reversible Photoisomerisierung	
2.2.2 Photofolgereaktionen	13
2.2.2.1 Zweistufige irreversible Photofolgereaktion	
2.2.2.2 Zweistufige Photofolgereaktion mit reversiblem erstem Schritt	
2.3 Bestimmung der linear unabhängigen Reaktionen	20
2.4 Reaktionsverlauf	24
2.5 Nicht isolierbare Zwischenprodukte	25
2.5.1 Gleichgewichtsreaktionen	26
2.5.2 Folgereaktionen	26
2.5.2.1 Affine Abbildungen	
2.5.2.2 K-Diagramme	
2.5.2.3 E-Diagramme	
2.5.3 Erprobung der Methode	36
2.6 Sonstige formal-kinetische Methoden	40
2.7 Numerische Methoden	40
2.7.1 Interpolation und Ausgleichsrechnung	40
2.7.2 Numerische Differentiation	40
2.7.3 Numerische Integration	42
2.7.4 Lineare Gleichungssysteme	42
2.7.5 Anfangswertprobleme gewöhnlicher Differentialgleichungen	42
2.7.6 Kinetische Programme	43
3 AKTINOMETRIE	45
3.1 Grundlagen	45
3.2 Kinetische Gleichungen	46
3.3 Berechnung der Quantenbestrahlungsstärke	48

		Seite
4	ISOMERISIERUNG	51
4.1	Grundlagen	51
	4.1.1 Stilben	51
	4.1.2 Naphthyl-Derivate	55
	4.1.3 Verbindungen mit höher kondensierten Ringen	57
	4.1.4 1-(1´Naphthyl)-2-phenyl-ethen (1N-Ph)	57
4.2	Aza-Verbindungen	59
	4.2.1 n,π*-Zustände der Aza-Derivate	60
	4.2.2 Photokinetische Untersuchungen	61
	4.2.3 1-(4´Chinolyl)-2-phenyl-ethen (4´Ch-Ph)	62
	4.2.4 1-(4´Chinolyl)-2-(X´pyridyl)-ethene (4´Ch-X´Py)	64
	4.2.5 Isomerisierung in n-Bromhexan/n-Heptan	65
4.3	Mechanismen der Photoisomerisierung	67
	4.3.1 Photophysikalische und photochemische Konkurrenzreaktionen	67
	4.3.2 Singulett-Mechanismus	70
	4.3.3 Triplett-Mechanismus	70
	4.3.4 Singulett-/Triplett-Mechanismus	70
	4.3.5 Gestörter Singulett-/Triplett-Mechanismus	70
	4.3.6 STERN-VOLMER-Beziehungen	73
	4.3.7 Löschexperimente	75
4.4	Thermische Isomerisierung	79
5	DEHYDROCYCLISIERUNG	81
5.1	Grundlagen	81
5.2	Elektronenanregungsspektren	82
5.3	Mechanismus der Photocyclisierung	82
5.4	Andere Cyclisierungsmethoden	86
5.5	Photodehydrocyclisierung der Chinolyl-pyridyl-ethene	88
6	NEBENREAKTIONEN	91
7	KINETISCHE ANALYSE	95
7.1	Quantenbestrahlungsstärke	95
7.2	Bestätigung des angenommenen Mechanismus	96
7.3	Extinktionskoeffizienten	112
7.4	Reproduktion der Meßergebnisse	117
7.5	Konzentrationsverlauf	117
7.6	Produktfolge	

	Seite
8 EXPERIMENTELLE METHODEN	121
8.1 Chemikalien und Lösungsmittel	121
8.2 Präparative Methoden	121
8.2.1 trans-1-(4'Chinolyl)-2-pyridyl-ethene	121
8.2.2 trans 1-(4'Chinolyl)-2-phenyl-ethen	121
8.2.3 trans-1-Naphthyl-2-phenyl-ethen	122
8.2.4 cis-Verbindungen	122
8.2.5 Cyclisierungsprodukte	122
8.2.6 Alternative Synthesemethoden	123
8.3 Kinetische Methoden	123
8.3.1 Apparatur und Spektroskopie	123
8.3.2 Meßverfahren	127
8.4 Spektroskopische Daten der Cyclisierungsprodukte	130
8.5 Normen	130
9 ZUSAMMENFASSUNG	133
I.1 Verzeichnis der Abbildungen	135
I.2 Verzeichnis der Tabellen	138
II Literaturverzeichnis	139-153

HÄUFIG VERWENDETE ABKÜRZUNGEN

a	Konzentration der Komponente A (mol l^{-1})
a_0	Anfangskonzentration (mol l^{-1})
A	Komponente A (trans-Ethen)
$\mathbf{A}$	Matrix der Extinktionskoeffizienten-Differenzen
$\mathbf{A}^{-1}$	Inverse der Matrix A
$A(A_1,A_2)$	Punkt A im E-Diagramm
b	Konzentration der Komponente B (mol l^{-1})
B	Komponente B (cis-Ethen)
$\mathbf{B}$	Tranformationsmatrix
$B(B_1,B_2)$	Punkt B im E-Diagramm
c	Konzentration der Komponente C (mol l^{-1})
C	Komponente C (Diaza-Chrysen)
$C(C_1,C_2)$	Punkt C im E-Diagramm
d	Schichtdicke (cm)
$\frac{d}{dt}$	Differentialquotient
D	Determinante der Matrizen Q und Z
Δ	Differenz
ε	Extinktionskoeffizient (1000 cm^2 mol^{-1})
ε'	Extinktionskoeffizient bei der Einstrahlungswellenlänge
E	Extinktion
E'	Extinktion bei der Einstrahlungswellenlänge
E_∞	Endextinktion für $t \to \infty$
ΔE	Extinktionsdifferenz
E_a	Aktivierungsenergie nach ARRHENIUS (kJ mol^{-1})
$\vec{E}$	Extinktionsvektor
$\vec{E}_\infty$	Extinktionsvektor für $t \to \infty$
$F(E')$	photokinetischer Faktor
I_0	Quantenbestrahlungsstärke, Lichtintensität (mol cm^{-2} s^{-1})
k_i	Geschwindigkeitskonstante, allg. (s^{-1})
$\vec{K}$	Konzentrationsvektor
λ	Wellenlänge (nm)
λ'	Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes (nm)
Λ	Eigenwerte der Matrizen Q und Z

$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (cm^{-1})
P_0	Phantom-/perpendicular Grundzustand
P_1	Phantom-Singulett
P_3	Phantom-Triplett
ϕ	Quantenausbeute, partielle
ϕ_1	Quantenausbeute der trans→cis-Isomersierung
ϕ_2	Quantenausbeute der cis→trans-Isomerisierung
ϕ_3	Quantenausbeute der Dehydrocyclisierung
ϕ_{tc}	Quantenausbeute der trans→cis-Isomerisierung
ϕ_{ct}	Quantenausbeute der cis→trans-Isomerisierung
ϕ_{DHP}	Quantenausbeute der DHP-Bildung
ϕ_0	Quantenausbeute der DHP-Ringöffnung
$\phi_{cycl.}$	Quantenausbeute der Cyclisierung
ϕ_f	Fluoreszenzquantenausbeute
ϕ_{ISC}	Quantenausbeute des intersystem-crossing
ϕ_R	Quantenausbeute der (Gesamt-)Reaktion
ϕ_S	Singulett-Quantenausbeute
ϕ_T	Triplett-Quantenausbeute
S	Spur der Matrizen Q und Z
S_0	Singulett-Grundzustand
S_1	erster angeregter Singulett-Zustand
t	Zeit (s)
T_1	erster angeregter Triplett-Zustand
x	kinetische Konstante
y	kinetische Konstante
z_{ij}	kinetische Konstanten
Z_{ij}	kinetische Konstanten, Elemente der Z-Matrix
Z	Matrix der kinetischen Konstanten Z_{ij}
$\int$	Integral
*127	Literaturzitate
(2.69)	mathematische Gleichungen (Kapitel 2, Formel 69)

1 EINLEITUNG

1.1 Einführung

Verdünnte Lösungen der 1,2-Diarylethene und analoger Aza-Derivate gehen bei direkter Anregung in den Singulett-Zustand die folgenden Photoreaktionen ein:

$^1_{trans}$* : Isomerisierung,

$^1_{cis}$* : { Isomerisierung, Dehydrocyclisierung,

so daß demnach der Mechanismus

$$A \underset{\Phi_2}{\overset{\Phi_1}{\rightleftharpoons}} B \xrightarrow{\Phi_3} C$$

zu formulieren ist.

Darüberhinaus wird insbesondere bei heterocyclischen Verbindungen Photoaddition und Photoreduktion durch Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel beobachtet.

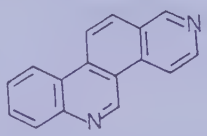
Hohe Substratkonzentrationen führen durch Photodimerisierung zu Cyclobutan-Derivaten.

Die einzige Photoreaktion bei Verbindungen mit tiefliegenden $S_1(n,\pi^*)$-Zuständen ist cis-trans-Isomerisierung, das gleiche gilt für die sensibilisierte Anregung in den Triplett-Zustand.

Von PERKAMPUS[*1] und Mitarbeitern wurden durch direkte Photoisomerisierung und Photodehydrocyclisierung der 1,2-Dipyridylethene bzw. der 1-Phenyl-2-pyridyl-azomethine alle isomeren Phenanthroline dargestellt und mit physikalisch-chemischen Methoden charakterisiert.
Zur Zeit ist diese Methode die einzige, die zu 2,9- bzw. 3,7-Phenanthrolin[*2] führt.
Im gleichen Arbeitskreis[*3] wurden kinetische Untersuchungen an Aza-Analogen des Stilbens durchgeführt.

In Fortführung dieser Arbeiten wurden von LINKE[*4] zahlreiche Derivate der 1-(Chinolyl)-2-(pyridyl)-ethene dargestellt und die Elektronenanregungsspektren der trans-Verbindungen vermessen.

In der vorliegenden Arbeit wird über photokinetische Untersuchungen an den drei isomeren 1-(4´Chinolyl)-2-(X´pyridyl)-ethenen (X´= 2,3,4) berichtet, die in verdünnter Lösung bei direkter Bestrahlung in einer Photofolgereaktion vom oben dargestellten Typ Benzo(c)phenanthroline[*5] bilden sollten (vgl. Abb. 1.1).



Benzo(c)(2,8)phenanthrolin

Über die Reaktion des 1-(4´Chinolyl)-2-(3´pyridyl)-ethen wurde bereits im Jahre 1968 von LOADER und TIMMONS[*6a,b] berichtet, die schließlich in nur 10%iger Ausbeute ein Diaza-Chrysen, das Benzo(c)(2,8)phenanthrolin, isolieren konnten.
Das entsprechende Isochinolyl-Derivat wurde von SMETS und VAN MEERSSCHE[*7] dimerisiert.
Quantenausbeuten wurden von den Autoren nicht mitgeteilt.

1.2 Kinetische Untersuchungen und Mechanismus

Besonders umfangreich sind die Untersuchungen an der Stammverbindung der 1,2-Diarylethene, dem Stilben; mechanistische Vorstellungen und kinetische Resultate verdanken wir u.a. HAMMOND[*8], SALTIEL[*9], FISCHER[*10], MALLORY[*11], BIRKS[*12], STEGEMEYER[*13], SCHULTE-FROHLINDE[*14], LIPPERT[*15] und STERMITZ[*16].
Für einen Überblick sei insbesondere auf die zusammenfassenden Darstellungen von SALTIEL[*17] et.al. verwiesen.

Asymmetrische 1,2-Diarylethene, hier das 1-(1´Naphthyl)-2-phenyl-ethen vor allem, wurden von BORTOLUS[*18], FISCHER[*19] und KOVALENKO[*20] untersucht.

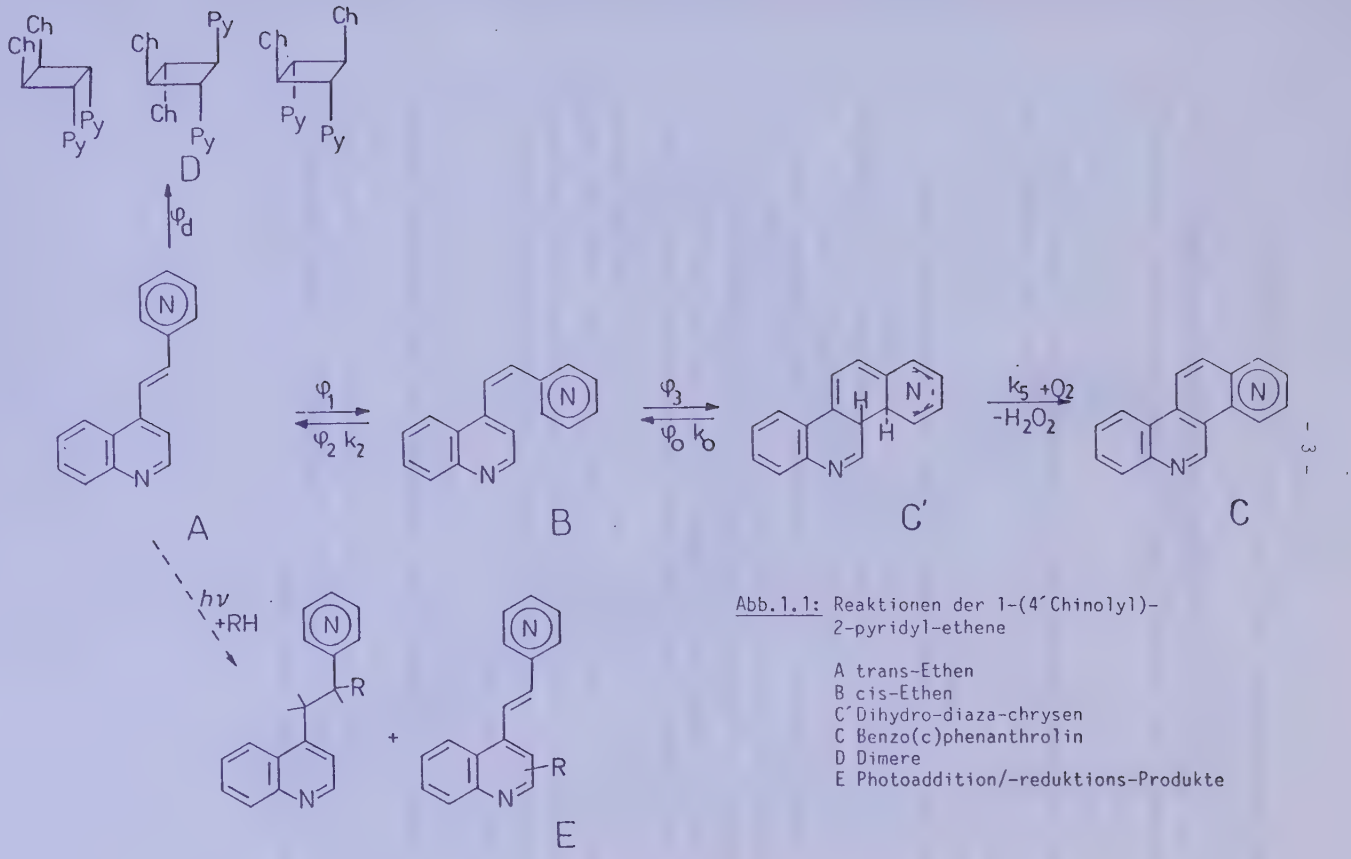


Abb.1.1: Reaktionen der 1-(4'Chinolyl)-2-pyridyl-ethene

A trans-Ethen
B cis-Ethen
C' Dihydro-diaza-chrysen
C Benzo(c)phenanthrolin
D Dimere
E Photoaddition/-reduktions-Produkte

Monoazaverbindungen wurden von BORTOLUS, BARTOCCI, MAZZUCATO[*21] et.al. intensiv untersucht.

Diaza-Derivate und ihre Photoreaktionen wurden von WHITTEN[*22], PERKAMPUS[*3] und MUSZKAT[*23] experimentell und theoretisch analysiert.

1.3 Problemstellung

Die kinetischen Messungen am 1-(1´Naphthyl)-2-phenyl-ethen (1N-Ph) zeigten beträchtliche Diskrepanzen in den beobachteten Quantenausbeuten auf.

Allgemein wird angenommen, daß der Ersatz von einem Phenylring im Stilben durch größere aromatische oder heteroaromatische Ringe die Isomerisierung über den Triplett-Zustand begünstigt.

Gleichfalls wurde eine Erhöhung der trans-cis-Isomerisierungs-Quantenausbeuten (kurz: ϕ_{tc} oder ϕ_1) infolge Sättigung der Lösungen mit Sauerstoff beobachtet, was auf vermehrtes intersystem-crossing (ϕ_{ISC}) zurückgeführt wurde.

Bei den 1-(1´Naphthyl)-2-pyridyl-ethenen wird ein gemischter Singulett-Triplett-Mechanismus diskutiert, Derivate des 1-(4´Chinolyl)-2-phenyl-ethens isomerisieren bevorzugt aus dem Triplett-Mechanismus.

Kinetische Untersuchungen an den 1-(4´Chinolyl)-2-(X´pyridyl)-ethenen (X´= 2,3,4), in der Folge kurz mit 4´Ch-2´Py, -3´Py, -4´Py bezeichnet, in Luft-gesättigter Lösung und verschiedenen Lösungsmitteln, darunter 1-Bromhexan, sollten Aufschluß über den Primärprozeß der cis-trans-Isomerisierung liefern.

Vom 1N-Ph war bekannt, daß seine Photoreaktion durch hohe Quantenausbeuten der trans-cis-Isomerisierung ϕ_1 und der Dehydrocyclisierung ϕ_3 gekennzeichnet ist.

In dieser Arbeit war nun zu zeigen, welchen Einfluß die Heteroatome und die Variation der Reaktionsbedingungen auf die Geschwindigkeit der Photofolgereaktion haben.

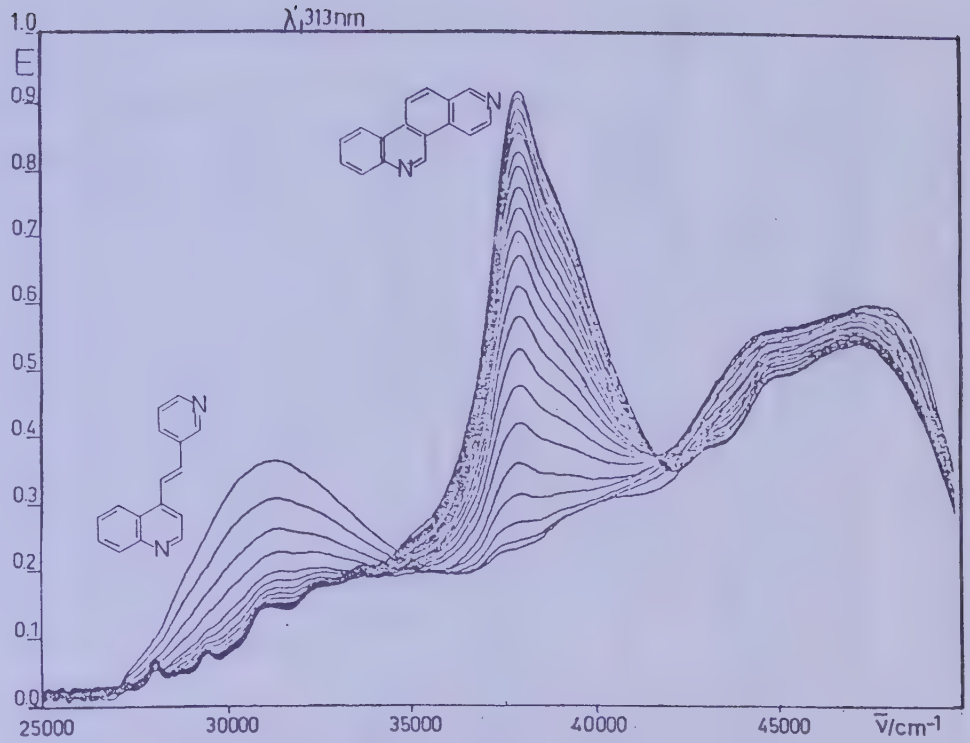


Abb. 1.2: Photofolgereaktion des 1-(4´Chinolyl)-2-(3´pyridyl)-ethen; Reaktionsspektrum, n-Heptan, 25°C, λ´=313nm

1.4 Anwendungen

Die Photofolgereaktion der 1,2-Diarylethene wurde im besonderen zur Synthese von hochkondensierten Aromaten und heterocyclischen Verbindungen[*25], Helicenen[*26], Annulenen[*27] und Alkaloiden[*28] genutzt.

In Tabelle 1 sind die zur Zeit bekannten Diaza-Chrysene verzeichnet. Hier hat die Benzyn-Cyclisierung nach KESSAR[*24a] zu den bemerkenswertesten Fortschritten geführt, während nur 4 der theoretisch möglichen 36 Isomeren durch Photodehydrocyclisierung, zudem in zum Teil sehr geringen Ausbeuten, dargestellt wurden.

Potentielle Einsatzmöglichkeiten der 1,2-Diarylethene sind die Verwendung als Scintillatoren[*29], optische Aufheller und Farbstoffvorprodukte[*30], Herbizide[*31], Sensibilisatoren[*32], photochrome Substanzen[*33], sowie Polymere und Copolymere[*34].

Kürzlich wurde von HEARN[*35] ausführlich über die Monoaza-Chrysene, denen pharmazeutische, steroide, anti-kanzerogene und herbizide Wirksamkeit zugeschrieben wird, berichtet.
Von den Diaza-Chrysenen hat nur das Chino(3.4,4´.3´)chinolin (auch: Calycanine) stärkere Beachtung als Abbauprodukt des Alkaloids Calycanthine gefunden.

D I A Z A - C H R Y S E N E

	Diazachrysen	rationeller Name	Ausbeute	F/°C	Lit.	1. Synthese
A.	1.5-	Benzo(c)(1.7)phenanthrolin	72%	155	a	1978
	1.7-	Chino(6.5-f)chinolin	20%	284.5	b	1954
	1.10-	Chino(7.8-f)chinolin	15%	183.5	c	1925
	2.4-	Naphtho(h)(1.2)chinazolin $^{+}$)			d	1945
	2.5-	Benzo(c)(1.8)phenanthrolin	56%	185	a	1978
	2.12-	Naphtho(c)(1.7)naphthyridin $^{+}$)			e	1973
	4.5-	Benzo(c)(1.10)phenanthrolin	14%	148	a	1978
	4.10-	Chino(8.7-h)chinolin		217	f	1909
	5.6-	Naphtho(2.1-c)cinnolin		159	g	1962
	5.11-	(3.4,4´.3´)Diisochinolin	54%	166	a	1978
	5.12-	Chino(3.4,4´.3´)isochinolin	46%	192	a	1978
B.	1.4-	Naphtho(2.1-f)chinoxalin	71%	171	h	1979
	2.6-	Benzo(c)(2.8)phenanthrolin	10%	258.5	*6a	1968
	4.6-	Benzo(c)(2.10)phenanthrolin (?)	Spuren		*6a	1968
	6.12-	Chino(3.4,4´.3´)chinolin	53%	310	i	1960

Tabelle 1: Synthese von Diaza-Chrysenen (Stand 1984); A. klassische Synthesen, B. Photodehydrocyclisierung, $^{+}$) substituierte Verbindungen; Lit.: *24a-i

2 FORMALE KINETIK

2.1 Grundlagen

Die kinetische Analyse der hier betrachteten Photoreaktionen folgt dem von MAUSER[*36] vorgeschlagenen Prinzip.
Verwendet wurden vorrangig von MAUSER[*36,39,41], MAUSER et.al.[*53,55], GAUGLITZ[*37,38,64] und LACHMANN[*63] erprobte graphische, algebraische und numerische Methoden.

Danach gliedert sich der Ablauf einer (photo-)kinetischen Analyse grundsätzlich in folgende Abschnitte:

a) Aufnahme des Reaktionsspektrums,
b) zeitabhängige Messung der Extinktion bei mehreren ausgewählten Wellenlängen,
c) Bestimmung der linear unabhängigen Teilreaktionen,
d) chemische Analyse des Reaktionsverlaufs (Anzahl der Produkte und Produktfolge),
e) Aufstellung der Reaktionsmechanismen,
f) Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten bzw. der Quantenausbeuten,
g) Überprüfung der kinetischen Konstanten,
h) Bestätigung oder Korrektur der postulierten Mechanismen.

Bei Photoreaktionen sind außerdem regelmäßig zu bestimmen:

i) die Quantenbestrahlungsstärke I_0 durch Aktinometrie (siehe Kapitel 3),
k) die Extinktion E´ bei der Einstrahlungswellenlänge,
l) die Geschwindigkeit gekoppelter Dunkelreaktionen,
m) photokinetische Primärprozesse durch Variation der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Viskosität, Einbringen von Quenchern, direkte und/oder sensibilisierte Anregung, etc.).

Um ein Zeitgesetz aufstellen zu können, müssen die Teilschritte und die Reaktionsordnung bekannt sein oder angenommen werden.

Das beste E r g e b n i s der kinetischen Analyse kann nur sein, daß mit den gegenwärtig vorhandenen e x p e r i m e n t e l l e n und n u m e r i s c h e n Methoden kein Widerspruch zu dem p o s t u l i e r t e n Zeitgesetz und Mechanismus gefunden wird.*37,38

2.2 Zeitgesetze

Gegenüber der experimentellen Verfahrensweise, die die Punkte 2.1a)-m) vorteilhaft parallel berücksichtigt, kann bei detaillierter Kenntnis des Mechanismus aus analogen Untersuchungen das Zeitgesetz direkt aufgestellt werden.

Berücksichtigt werden hier die

1. irreversible Photoisomersierung,
2. reversible Photoisomersierung,
3. zweistufige irreversible Photofolgereaktion,
4. zweistufige Photofolgereaktion mit erstem reversiblen Schritt.

Es werden die folgenden Nebenbedingungen angenommen:

5. Die Messung erfolgt spektralphotometrisch,
6. die Reaktionsgeschwindigkeit ist direkt proportional der Quantenbestrahlungsstärke I_0,
7. langsame Dunkelreaktionen werden vernachlässigt,
8. auf kurzlebige Zwischenprodukte wird die BODENSTEIN-Hypothese angewendet,
9. die Einstahlung erfolgt mit monochromatischem Licht,
10. die Extinktion E´liegt im Bereich von 0.0 bis 2.0.

2.2.1 Einheitliche Photoreaktionen

Die grundlegenden kinetischen Beziehungen für einheitliche (s=1) Photoisomerisierungen sind in Tabelle 2.1 zusammengestellt.

Die Nomenklatur folgt weitgehend den Empfehlungen von MAUSER*36.

Charakteristisch für Photoreaktionen ist, daß die Zeitgesetze auch für den einfachsten Mechanismus (Tabelle 2.1a)) nicht geschlossen lösbar sind.

Ursache dafür ist der "photokinetische Faktor" F(E´), der dem Umstand Rechnung trägt, daß das eingestrahlte Licht von a l l e n bei der

a)

$$A \xrightarrow{\Phi_1} B$$

$$\frac{da}{dt} = -1000\, I_0\, F(E')\, \Phi_1\, \varepsilon'_A\, a$$

$$a = a_0 - b$$

$$F(E') = \frac{(1 - 10^{-E'})}{E'}$$

$$\frac{dE_\lambda}{dt} = 1000\, I_0\, F(E')\, (z_{\lambda 0} + z_{\lambda 1}\, E_\lambda)$$

$$z_{\lambda 0} = \Phi_1\, \varepsilon'_A\, E_\infty$$

$$z_{\lambda 1} = -\Phi_1\, \varepsilon'_A$$

$$E_\infty = -z_{\lambda 0} / z_{\lambda 1}$$

b)

$$A \underset{\Phi_2}{\overset{\Phi_1}{\rightleftharpoons}} B$$

$$\frac{da}{dt} = -1000\, I_0\, F(E')\, (\Phi_1\, \varepsilon'_A\, a - \Phi_2\, \varepsilon'_B\, b)$$

$$a = a_0 - b$$

$$F(E') = \frac{(1 - 10^{-E'})}{E'}$$

$$\frac{dE_\lambda}{dt} = 1000\, I_0\, F(E')\, (z_{\lambda 0} + z_{\lambda 1}\, E_\lambda)$$

$$z_{\lambda 0} = (\Phi_1\, \varepsilon'_A + \Phi_2\, \varepsilon'_B)\, E_\infty$$

$$z_{\lambda 1} = -(\Phi_1\, \varepsilon'_A + \Phi_2\, \varepsilon'_B)$$

$$E_\infty = -z_{\lambda 0} / z_{\lambda 1}$$

Tabelle 2.1: Kinetische Gleichungen für einheitliche Photoreaktionen (s=1); a)irreversible, b)reversible Photoisomerisierung *36,48,49

Einstrahlungswellenlänge λ' absorbierenden Substanzen verbraucht wird.

$$(2.1) \qquad E' = \varepsilon'_1 c_1 + \varepsilon'_2 c_2 + \ldots + \varepsilon'_{n-1} c_{n-1} + \varepsilon'_n c_n$$

(Schichtdicke d = 1cm)

$$(2.2) \qquad F(E') = \frac{(1 - 10^{-E'})}{E'}$$

Näherungslösungen vereinfachen die zu lösenden Integrale, sie sind jedoch für den normalen Extinktionsbereich ($E' = 0.0$ bis 2.0) nicht verwendbar:[*36]

$$(2.3) \qquad F(E') = \text{const.}$$

$$(2.4) \qquad F(E')^{-1} = 1 + \frac{1}{2} E' + \frac{B_2}{2!} E'^2 + \frac{B_4}{4!} E'^4 + \ldots$$

$$(2.5) \qquad F(E')^{-1} = E'(1 + 10^{-E'} + 10^{-2E'} + \ldots)$$

Die B_i sind die BERNOULLIschen Zahlen ($B_2=1/6$, $B_3=0$, $B_4=1/30$).

Wesentlich genauere Ergebnisse werden erzielt durch die von MAUSER[*36,60] entwickelten Verfahren der linearen Interpolation und der "formalen Integration".

$$(2.6) \qquad \int_{E_\lambda(t_1)}^{E_\lambda(t_2)} dE_\lambda = 1000\, I_0 \left(z_{\lambda 0} \int_{t_1}^{t_2} F(E')\, dt + z_{\lambda 1} \int_{t_1}^{t_2} F(E')\, E_\lambda\, dt \right)$$

Die Integration wird über reine (ausgeglichene) Meßwerte ausgeführt.

2.2.1.1 Irreversible Photoisomerisierung

Alternative Auswertungsmethoden für diesen Mechanismus (Tabelle 2.1a) wurden von LIPPERT und LÜDER[*43], KLING, NIKOLAISKI und SCHLÄFER[*44], STEVENS und ALGAR[*45] und KAUPP[*46a,b] mitgeteilt.

Unter bestimmten Bedingungen liefert das erste Verfahren recht gute Ergebnisse, es setzt jedoch als differentielle Methode Meßwerte

geringer Streuung und einen effektiven Algorithmus zur Berechnung der 1.Ableitung dE/dt voraus.

$$(2.7) \qquad \Phi_1 = - \frac{1}{1000\ I_0\ F(E')\ \varepsilon_A\ E_0} \cdot \left.\frac{dE}{dt}\right|_0$$

Die numerische Auswertung erfolgt vorteilhaft mittels Spline-Funktionen[*88,90,91] oder nach GREGORY-NEWTON[*86c].

$$(2.8a) \quad E_k^S(t) = A_k(t-t_k)^3 + B_k(t-t_k)^2 + C_k\ (t-t_k) + D_k$$

$$(2.8b) \quad E(t) = E(t_1) + \frac{\Delta E(t_1)}{\Delta t}\frac{(t-t_1)}{1!} + \frac{\Delta^2 E(t_1)}{\Delta\ t^2}\frac{(t-t_1)^2}{2!} + \ldots$$

Polynomentwicklung[*88,47,91] oder Differentiation empirischer Ausgleichsmodelle[*88a,b,92] sollte vermieden werden.

2.2.1.2 Reversible Photoisomerisierung

Kinetische Ansätze wurden von MAUSER[*36,50], BLANC[*51], sowie ILGE und PAETZOLD[*52] mitgeteilt.

Die grundlegenden Gleichungen sind in Tabelle 2.1b angegeben, die Auswertung erfolgt vorteilhaft durch formale Integration.

$$(2.9) \quad E_\lambda(t_2)-E_\lambda(t_1) = 1000\ I_0\ (z_{\lambda 0}\int_{t_1}^{t_2} F(E')dt + z_{\lambda 1}\int_{t_1}^{t_2} F(E')\ E_\lambda\ dt)$$

Die Gleichung (2.9) ist u.a. Grundlage der in dieser Arbeit verwendeten aktinometrischen Auswertung[*74] (vgl. Abschnitt 3).

2.2.2 Photofolgereaktionen

Die mechanistischen Ansätze und kinetischen Gleichungen für die hier zu behandelnden Photofolgereaktionen sind in den Tabellen 2.2 und 2.3 zusammengestellt.

Die Darstellung erfolgt jedoch vorteilhafter in Matrix-Schreibweise.

Die vorstehenden und folgenden Beziehungen sind mit $F(E')=1$ auch für die entsprechenden Dunkelreaktionen[*36,61,62] verwendbar.

$$A \xrightarrow{\phi_1} B \xrightarrow{\phi_3} C$$

(2.10a) $$\frac{da}{dt} = - 1000\, I_0\, F(E')\, \phi_1\, \varepsilon'_A\, a$$

(2.10b) $$\frac{db}{dt} = 1000\, I_0\, F(E')\, (\phi_1\, \varepsilon'_A a - \phi_3\, \varepsilon'_B\, b)$$

(2.10c) $$\frac{dc}{dt} = 1000\, I_0\, F(E')\, \phi_3\, \varepsilon'_B\, b$$

(2.11) $$b = a_0 - a - c$$

(2.12) $$E_\lambda = \varepsilon_{\lambda A}\, a + \varepsilon_{\lambda B}\, b + \varepsilon_{\lambda C}\, c \qquad \text{(Schichtdicke: d=1cm)}$$

(2.13) $$E_\lambda - E_{\lambda\infty} = (\varepsilon_{\lambda A} - \varepsilon_{\lambda C})\, a + (\varepsilon_{\lambda B} - \varepsilon_{\lambda C})\, b$$

(2.14a) $$\frac{dE_1}{dt} = 1000\, I_0\, F(E')\, (z_{10} + z_{11}\, E_1 + z_{12}\, E_2)$$

(2.14b) $$\frac{dE_2}{dt} = 1000\, I_0\, F(E')\, (z_{20} + z_{21}\, E_1 + z_{22}\, E_2)$$

(2.15a) $$S = z_{11} + z_{22} = - (\phi_1\, \varepsilon'_A + \phi_3\, \varepsilon'_B)$$

(2.15b) $$D = z_{11} z_{22} - z_{12} z_{21} = \phi_1\, \varepsilon'_A\, \phi_3\, \varepsilon'_B$$

Tabelle 2.2: Irreversible zweistufige Photofolgereaktion*36

$$A \underset{\Phi_2}{\overset{\Phi_1}{\rightleftharpoons}} B \xrightarrow{\Phi_3} C$$

(2.16a) $$\frac{da}{dt} = 1000\, I_0\, F(E')\, (\Phi_2\, \varepsilon'_B\, b - \Phi_1\, \varepsilon'_A\, a)$$

(2.16b) $$\frac{db}{dt} = 1000\, I_0\, F(E')\, (\Phi_1\, \varepsilon'_A\, a - (\Phi_2 + \Phi_3)\, \varepsilon'_B\, b)$$

(2.16c) $$\frac{dc}{dt} = 1000\, I_0\, F(E')\, \Phi_3\, \varepsilon'_B$$

(2.17) $$b = a_0 - a - c$$

(2.18) $$E_\lambda = \varepsilon_{\lambda A}\, a + \varepsilon_{\lambda B}\, b + \varepsilon_{\lambda C}\, c \quad \text{(Schichtdicke: d=1cm)}$$

(2.19) $$E_\lambda - E_{\lambda\infty} = (\varepsilon_{\lambda A} - \varepsilon_{\lambda C})\, a + (\varepsilon_{\lambda B} - \varepsilon_{\lambda C})\, b$$

(2.20a) $$\frac{dE_1}{dt} = 1000\, I_0\, F(E')\, (z_{10} + z_{11}\, E_1 + z_{12}\, E_2)$$

(2.20b) $$\frac{dE_2}{dt} = 1000\, I_0\, F(E')\, (z_{20} + z_{21}\, E_1 + z_{22}\, E_2)$$

(2.21a) $$S = z_{11} + z_{22} = -(\Phi_1 \varepsilon'_A + \Phi_2 \varepsilon'_B + \Phi_3 \varepsilon'_B)$$

(2.21b) $$D = z_{11} z_{22} - z_{12} z_{21} = \Phi_1\, \varepsilon'_A\, \Phi_3\, \varepsilon'_B$$

Tabelle 2.3: Zweistufige Photofolgereaktion mit erstem reversiblem Schritt *36

Durch das LAMBERT-BEERsche Gesetz (2.12/2.18) wird eine lineare Transformation der Konzentrationen a,b,c in die Extinktionen E_1, E_2 bei zwei verschiedenen Wellenlängen λ_1, λ_2 vermittelt.

Allgemein gilt:

$$\vec{E} - \vec{E}_\infty = A\,\vec{K} \tag{2.22}$$

Für zwei linear unabhängige Reaktionen (Photofolgereaktionen) (s=2) folgt mit (2.13/2.18):

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \end{pmatrix} \; ; \; \vec{E}_\infty = \begin{pmatrix} E_{1\infty} \\ E_{2\infty} \end{pmatrix} \; ; \quad \vec{K} = \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \tag{2.23}$$

$$A = \begin{pmatrix} \varepsilon_{1A}-\varepsilon_{1C} & \varepsilon_{1B}-\varepsilon_{1C} \\ \varepsilon_{2A}-\varepsilon_{2C} & \varepsilon_{2B}-\varepsilon_{2C} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{12} & a_{13} \\ a_{22} & a_{23} \end{pmatrix} \tag{2.24}$$

Multiplikation von (2.22) mit der inversen Matrix A^{-1} und anschließende Differentiation ergibt:

$$A^{-1} = \frac{1}{|A|} \begin{pmatrix} a_{23} & -a_{13} \\ -a_{22} & a_{12} \end{pmatrix} \tag{2.25}$$

$$\dot{\vec{K}} = A^{-1}\,\dot{\vec{E}} - A^{-1}\,\dot{\vec{E}}_\infty \tag{2.26}$$

$$\dot{\vec{K}} = A^{-1}\,\dot{\vec{E}} \tag{2.27}$$

Aus (2.22) folgt entsprechend:

$$\dot{\vec{E}} = A\,\dot{\vec{K}} \tag{2.28}$$

Die Gleichungen (2.10a-c) bzw. (2.16a-c) werden transformiert zu:

$$\dot{\vec{K}} = Q \vec{K} \qquad \text{(vgl. (2.36) und (2.39))} \tag{2.29}$$

Die Gestalt der Matrix Q kann direkt aus den Zeitgesetzen (2.10a,b,c) bzw. (2.16a,b,c) abgelesen werden.
Durch Kombination der Gleichungen (2.22),(2.26),(2.27),(2.28) und (2.29) erhält man

$$\dot{\vec{E}} = A Q A^{-1} \vec{E} - A Q A^{-1} \vec{E}_\infty \tag{2.30}$$

Substituiert man

$$Z = A Q A^{-1} \tag{2.31}$$

bzw.

$$\vec{Z}_0 = A Q A^{-1} \vec{E}_\infty \tag{2.32}$$

so erhält man die in Tabelle 2.2 bzw. 2.3 angeführten Gleichungen (2.15a,b) bzw. (2.21a,b), da die Matrizen Q und Z ähnlich sind[*207], besitzen sie auch gleiche Eigenwerte.

Aus Gleichung (2.30) bzw. (2.14a,b) und (2.20a,b) folgt:

$$\dot{\vec{E}} = Z (\vec{E} - \vec{E}_\infty) \tag{2.33}$$

mit

$$Z = \begin{pmatrix} z_{11} & z_{12} \\ z_{21} & z_{22} \end{pmatrix} \cdot 1000\, I_0\, F(E') \tag{2.34}$$

Die Eigenwerte sind

$$\Lambda_{1,2} = \frac{1}{2} S \pm \frac{1}{2} (S^2 - 4 D)^{1/2} \tag{2.35}$$

mit S (Spur) und D (Determinante) der Matrizen Q und Z.

2.2.2.1 Zweistufige irreversible Photofolgereaktion

Sind die Extinktionskoeffizienten bekannt, so können die Quantenausbeuten direkt aus S und D oder den Eigenwerten bestimmt werden.

Die Matrix Q ist in diesem Fall

$$(2.36) \qquad Q = 1000\, I_0\, F(E') \cdot \begin{pmatrix} -\Phi_1 \varepsilon'_A & 0 \\ \Phi_1 \varepsilon'_A & -\Phi_3 \varepsilon'_B \end{pmatrix}$$

zu schreiben.

Die Eigenwerte sind

$$(2.37) \qquad \Lambda_{1,2} = \begin{pmatrix} \Phi_1 \varepsilon'_A \\ \Phi_3 \varepsilon'_B \end{pmatrix}$$

Die Identifizierung der Eigenwerte und Quantenausbeuten erfolgt mittels der Konstanten x; ist $x<1$, so entspricht der kleinere Eigenwert dem Produkt $\Phi_3\varepsilon'_B$, der größere Eigenwert ist gleich $\Phi_1\varepsilon'_A$ [*53], für $x>1$ gilt der umgekehrte Fall.

$$(2.38) \qquad x = \frac{\Phi_3 \varepsilon'_B}{\Phi_1 \varepsilon'_A}$$

Dieser Typ einer Photofolgereaktion wurde u.a. von MAUSER[*36], MAUSER, STARROCK und NIEMANN[*53], sowie SIMMONS[*54] genauer analysiert.

2.2.2.2 Zweistufige Photofolgereaktion mit reversiblem ersten Schritt

Diese Reaktion (siehe Tabelle 2.3) wurde von NIEMANN und MAUSER[*55,56], in den letzten Jahren erneut von ERLER und TYLER[*58] bzw. ANDRE, BOUCHY und KOSSANYI[*57] eingehend untersucht.

Die Auswertung wird durch den reversiblen Reaktionsschritt erschwert, die Eigenwerte sind nicht mehr eindeutig bestimmten Quantenausbeuten zuzuordnen.

Die Matrix Q ist jetzt folgendermaßen definiert:

$$(2.39) \qquad Q = 1000\, I_0\, F(E') \cdot \begin{pmatrix} -\phi_1\, \varepsilon'_A & \phi_2\, \varepsilon'_B \\ \phi_1\, \varepsilon'_A & -(\phi_2+\phi_3)\, \varepsilon'_B \end{pmatrix}$$

Die Quantenausbeuten können bei Kenntnis der Extinktionskoeffizienten mit Hilfe der Gleichungen (2.21a) und (2.21b) nur dann bestimmt werden, wenn unabhängig ϕ_1, ϕ_2 oder ϕ_3 zugänglich sind.
Wird von der Verbindung A ausgegangen ($a(0)=a_0$), ist bei geringem Reaktionsumsatz ϕ_1 durch Auswertung von (2.6) oder (2.7) bestimmbar.

Ist ε'_B nicht bekannt, so ist die Definition einer weiteren dimensionslosen Konstanten y hilfreich:

$$(2.40) \qquad y = \frac{\phi_2\, \varepsilon'_B}{\phi_1\, \varepsilon'_A}$$

Durch Kombination der Gleichungen (2.21a,b), (2.38) und (2.40) erhält man:

$$(2.41) \qquad x = \frac{D}{(\phi_1\, \varepsilon'_A)^2}$$

$$(2.42) \qquad y = -\left(1 + x + \frac{S}{\phi_1\, \varepsilon'_A}\right)$$

$$(2.43) \qquad \frac{x}{y} = \frac{\phi_3}{\phi_2}$$

Die Gleichungen (2.41) und (2.42) enthalten nur noch bekannte oder experimentell einfach zugängliche Größen. Aus (2.43) ist mindestens das Verhältnis der Quantenausbeuten ϕ_3/ϕ_2 bestimmbar, falls ε'_B unbekannt sein sollte.
Wie man ε'_B und damit auch ϕ_2 und ϕ_3 berechnen kann, wird in Abschnitt 2.5 gezeigt.

Weitere Mechanismen von Photofolgereaktionen wurden im besonderen von MAUSER[*36] und ILGE[*59] beschrieben.

2.3 Bestimmung der linear unabhängigen Reaktionen

Das Reaktionsspektrum (Abb. 2.1) gibt erste Hinweise über den Verlauf einer Dunkel- oder Photoreaktion. Insbesondere liefert es Aussagen über Bereiche, in denen nur e i n e oder m e h r e r e Komponenten absorbieren, große Extinktionsänderungen auftreten, die für die kinetische Auswertung herangezogen werden können, und die Komplexität des Mechanismuses.

Isosbestische Punkte ($dE(t_i)/dt = 0$ für alle $i = 1,2,3,\ldots,n$) und Quasi-Isosbesten, die nur während bestimmter Intervalle der Beobachtungszeit auftreten, sind k e i n eindeutiges Kriterium[*36-40] für eine einheitliche Reaktion (s=1).

Zur Bestimmung der linear unabhängigen Reaktionen (s=1,2,3,..) sind zahlreiche numerische[*36,42a] und graphische[*36,37,38] Verfahren entwickelt worden.

Besonders einfach gestaltet sich diese graphische Matrix-Rang-Analyse, indem man sogenannte Konzentrations(K)-, Extinktions(E)-, Extinktionsdifferenzen(ED)- und Extinktionsdifferenzenquotienten(EDQ)-Diagramme nach MAUSER[*36] konstruiert.

Diagramm	Abszisse	Ordinate
K-	a/a_0 (bzw. b/a_0)	c/a_0
E-	$E_1(t_k)$	$E_i(t_k)$
ED-	$E_1(t_k)-E_1(t_m)$	$E_i(t_k)-E_i(t_m)$
EDQ-	$\frac{E_2(t_k)-E_2(t_m)}{E_1(t_k)-E_1(t_m)}$	$\frac{E_j(t_k)-E_j(t_m)}{E_1(t_k)-E_1(t_m)}$

mit $i=2,3,4,\ldots,n$

$j=i+1,i+2,\ldots,n$

$k=1,2,3,\ldots,n$

$m=k-1,k,\ldots,n-1$

Infolge des LAMBERT-BEERschen Gesetzes und Gültigkeit der Gleichung (2.22) sind die E-Diagramme affine Abbildungen der K-Diagramme, die ED-Diagramme affin verzerrte Abbildungen der E-Diagramme (vgl. MAUSER[*36]).

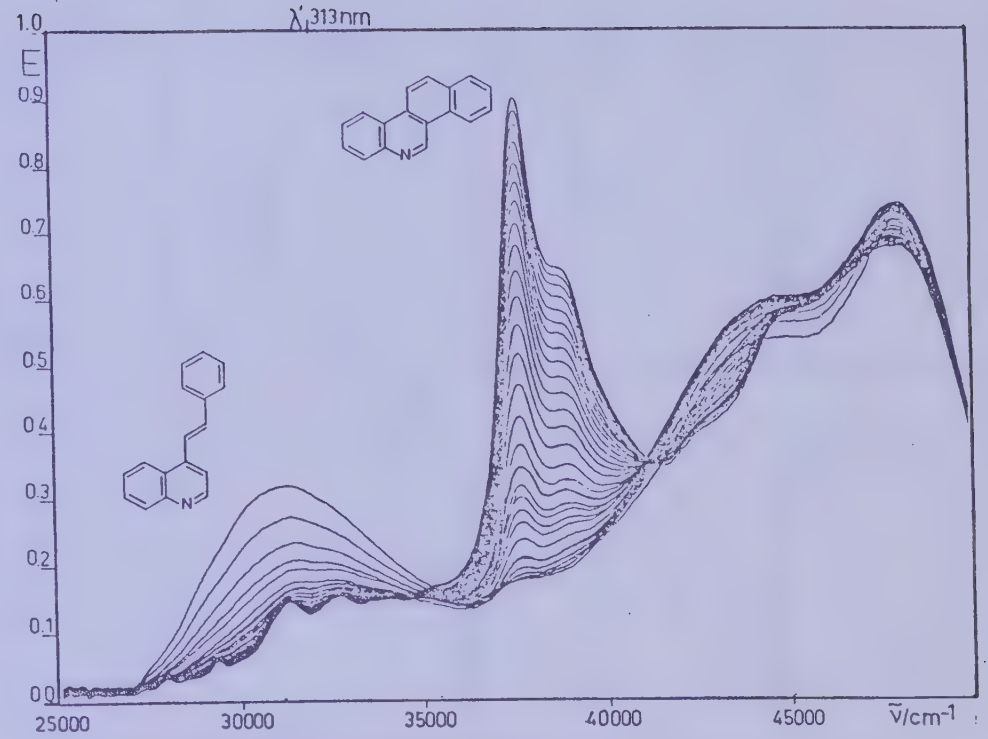


Abb. 2.1: Reaktionsspektrum der Photoisomerisierung und Photodehydrocyclisierung von 1-(4´Chinolyl)-2-phenyl-ethen; n-Heptan, 25°C, λ´=313nm

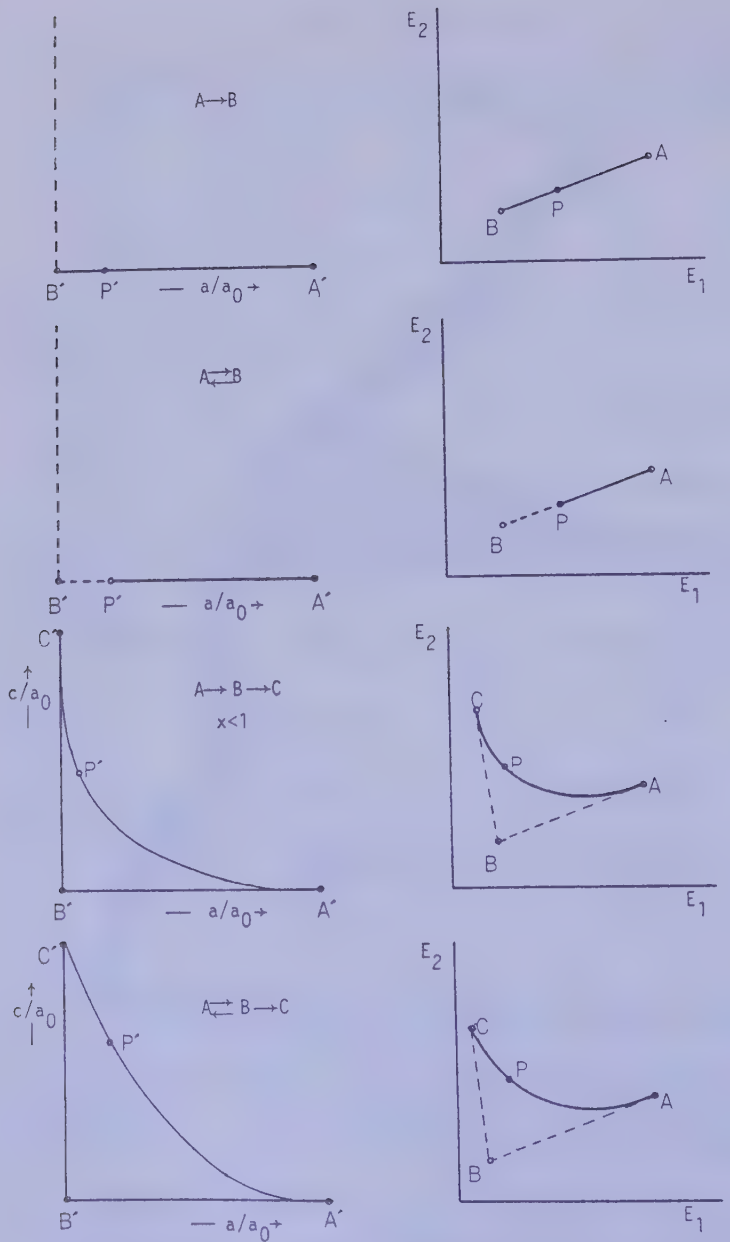


Abb. 2.2: K- und E-Diagramme (schematisch)

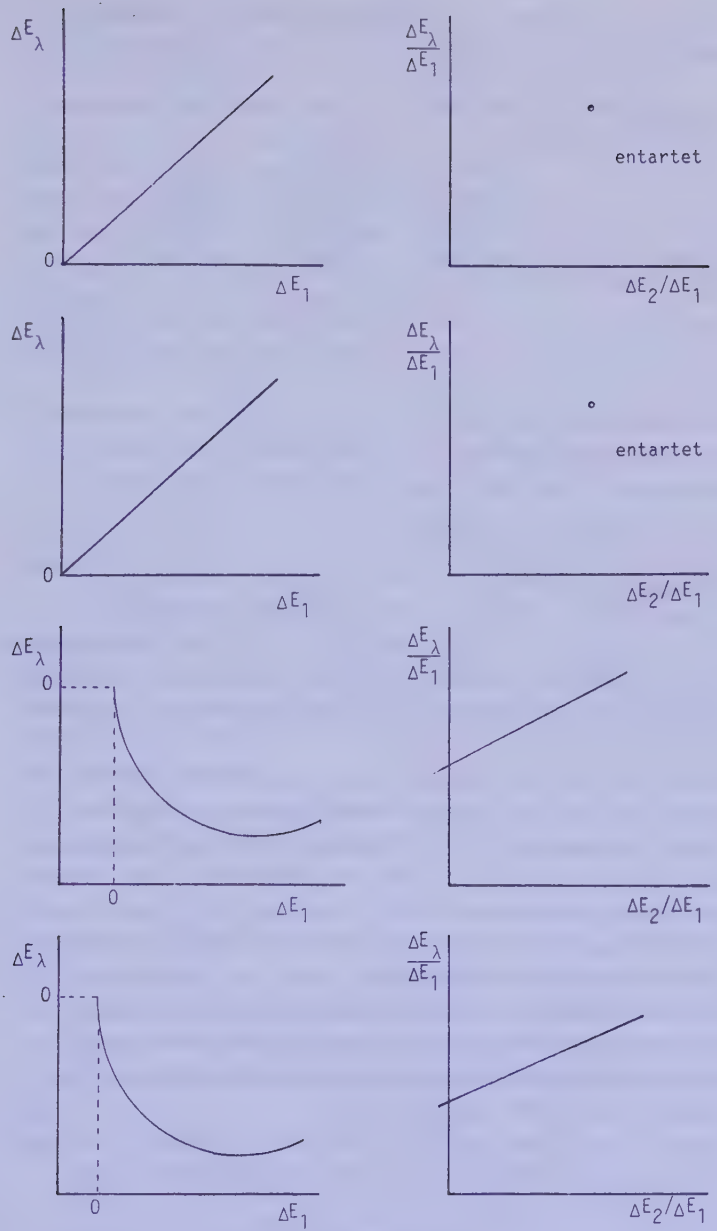


Abb. 2.3: ED- und EDQ-Diagramme (schematisch)

Die Gestalt der Diagramme ist aus den Abb.2.2 und 2.3 zu ersehen; allgemein gilt:

Diagramm	s=	1	2	3
K-		linear	gekrümmt	---
E-		linear	gekrümmt	gekrümmt
ED-		linear	gekrümmt	gekrümmt
EDQ-		entartet	linear	gekrümmt

Die Anzahl der s p e k t r o s k o p i s c h nachweisbaren Zwischenprodukte entspricht in den gekrümmten Kurven der Zahl der Scheitelpunkte.
EDQ-Diagramme höherer Ordnung (s = 4,5,6,...) sind aus numerischen Gründen wenig aussagekräftig, dies trifft jedoch nicht für die entsprechenden E-Diagramme zu, aus denen zahlreiche weitere Informationen gezogen werden können.

2.4 Reaktionsverlauf

Prinzipiell ist die c h e m i s c h e Analyse einer Photoreaktion mit allen physikalisch-chemischen Methoden möglich, die konzentrationsproportionale Meßwerte liefern, die Messung innerhalb der Reaktionslösung erlauben und deren Aufwand gering gegenüber dem Fortschreiten der Reaktion ist.
Die Methode der Wahl für k i n e t i s c h e Untersuchungen ist die UV/VIS-Spektroskopie: Die primären Meßergebnisse Extinktion und Zeit ermöglichen nicht nur die vollständige kinetische Auswertung, sondern erlauben es auch, a l l e Reaktionsprodukte und die Produktfolge eindeutig zu bestimmen.
Wie noch zu zeigen sein wird, ist dies oft auch ohne Isolierung von Zwischen- und Endprodukten möglich.
Bei den hier untersuchten Photofolgereaktionen wurden lineare EDQ-Diagramme (s=2) gefunden, spektroskopisch nachweisbar waren neben dem Ausgangsprodukt die entsprechenden cis-Verbindungen und die dehydrierten Cyclisierungsprodukte.
Dihydroverbindungen waren bei den 1-(4'Chinolyl)-2-(X'pyridyl)-ethenen n i c h t, jedoch eindeutig bei den entsprechenden Phenyl- und Naphthyl-Derivaten, nachweisbar.

2.5 Nicht isolierbare Zwischenprodukte

Für Photofolgereaktionen vom bisher beschriebenen Typ sind die kinetischen Beziehungen der Tabellen 2.2 und 2.3 gültig.
Eine vollständige Auswertung ist nur dann möglich, wenn die Extinktionskoeffizienten der beteiligten Verbindungen bei der Einstrahlungswellenlänge bekannt sind.
Der Extinktionskoeffizient der Verbindung A wird als bekannt vorausgesetzt, der der Verbindung C kann durch Isolierung des Derivats aus dem Reaktionsgemisch oder mit Hilfe der Gleichungen (2.14a,b), (2.20a,b) und (2.33) berechnet werden.
Man findet:

$$(2.44) \qquad Z \vec{E}_\infty + \vec{Z}_0 = 0 \qquad \text{für } \vec{E} = 0$$

bzw.

$$(2.45) \qquad \vec{E}_\infty = -Z^{-1} \vec{Z}_0$$

Ist die Anfangskonzentration a_0 bekannt und wurde die kinetische Messung bei sehr vielen Wellenlängen durchgeführt, so läßt sich mit (2.45) das vollständige Spektrum der reinen Substanz C konstruieren.
Ist C isolierbar und sein Elektronenanregungsspektrum bekannt, so müssen die bei ausgewählten Wellenlängen berechneten Extinktionskoeffizienten innerhalb der Fehlergrenzen mit den experimentellen Daten übereinstimmen.

Weit häufiger tritt der Fall ein, daß Zwischenprodukte bei Folgereaktionen (hier die Verbindung B) nicht in Substanz zu erhalten sind.
Ursache können thermische oder photochemische Labilität, schlechte Abtrennung aus dem Reaktionsgemisch, ungenügende Kristallisierbereitschaft oder die Kinetik der betreffenden Reaktion sein.
Zwischenprodukte, die der BODENSTEIN-Hypothese genügen, werden bei der anschließenden Behandlung des Problems nicht berücksichtigt, da dies auch die grundlegenden kinetischen Gleichungen drastisch beeinflußt.

Für einheitliche Photoisomerisierungen und irreversible Photofolgereaktionen sind Verfahren bekannt, um den Extinktionskoeffizienten ε'_B bei der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes zu bestimmen.

2.5.1 Gleichgewichtsreaktionen

Typische Beispiele dieses Typs sind Photoisomersierungen von Thio-Indigo-, Azo- und Azomethin-Derivaten (Tabelle 2.1b).

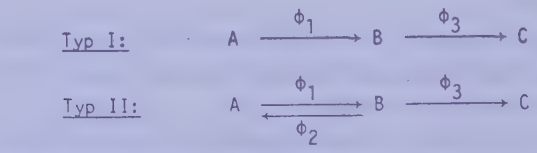
Die Methode von FISCHER[*70] setzt mindestens eine stabile Komponente (in der Regel A) und die Unabhängigkeit der partiellen Quantenausbeuten ϕ_i von der Bestrahlungswellenlänge λ' voraus.

Beim Verfahren von ROSS und BLANC[*71] muß eine Verbindung fluoreszenzfähig sein, die Methode nach WYMAN[*69] erfordert die Bestimmung von drei photostationären Zuständen, die sich durch Bestrahlung der reinen Bestandteile A bei ebensovielen verschiedenen Wellenlängen einstellen.

Die genannten Varianten wurden kürzlich von ILGE et al.[*52,72] kritisch untersucht und weiterentwickelt, so daß nun auch den Photoreaktionen überlagerte, schnelle Dunkelreaktionen berücksichtigt werden können. Verwendet wurden dabei insbesondere die von MAUSER[*36] vorgeschlagenen Methoden der formalen Integration und der Extinktionsdiagramme.

2.5.2 Folgereaktionen

Die Folgereaktionen vom Typ I und II (vgl. Tabelle 2.2 bzw. 2.3) werden parallel behandelt.



Durch Kombination von K- und E-Diagrammen konnte von MAUSER, STARROCK und NIEMANN[*53] für den Reaktionstyp I ein graphisches Verfahren entwickelt werden, daß die Bestimmung von ε'_B allein aus photokinetischen und spektroskopischen Daten gestattet.

Für den Typ II wurde in weitgehender Analogie zu den zuvor genannten Autoren eine neue Methode entwickelt.

Die beiden Verfahren sind durch die folgenden Punkte charakterisiert:

a) Zwischen E- und entsprechendem K-Diagramm besteht eine umkehrbar eineindeutige (affine) Abbildungsvorschrift,

b) die Differentialgleichungen der E-Diagramme sind vom gleichen Typ und unterscheiden sich nur durch die Definition der Konstanten z_{ij},

c) die Dgl. der K-Diagramme sind vom gleichen Typ wie die der entsprechenden E-Diagramme,*66

d) die Parameterdarstellung der Dgl. führt auf Dgl.-Systeme mit identischen Eigenwerten,

e) die Anfangssteigungen im K-Diagramm sind für beide Reaktionstypen gleich Null,

f) die Endsteigungen im K-Diagramm hängen nur von den Parametern x und y (Gleichung:(2.38) bzw. (2.40)) ab,

g) die Bestimmung des (unbekannten) Punktes B im E-Diagramm erfolgt durch wechselseitige Ausnutzung der Informationen aus den K- und E-Diagrammen,

h) der Extinktionskoeffizient ε'_B wird auf der Grundlage der affinen Abbildungsvorschrift aus der Kenntnis von drei Punkten im E-Diagramm und den entsprechenden relativen Konzentrationen a/a_0, c/a_0 (und b/a_0) geometrich konstruiert oder algebraisch berechnet,

i) die Verfahren setzen allein die Kenntnis von S, D, ϕ_1 und ε'_A (vgl.Tabelle 2.2 bzw. 2.3) voraus, die experimentell leicht zugänglich sind.

An die Genauigkeit der kinetischen Größen werden hohe Ansprüche gestellt, es sind effektive Algorithmen zur Glättung von Meßwerten, zur numerischen Integration und zur Lösung von Dgl.-Systemen bereitzustellen.

2.5.2.1 Affine Abbildungen

Eine affine Abbildung *67,68

$$\vec{r}' = A\vec{r} + \vec{t} \qquad (2.46)$$

ordnet jedem Punkt P in der Ebene e_1 umkehrbar eineindeutig einen Punkt P' in der Ebene e_2 zu. Jeder Geraden g von e_1 ist eineindeutig eine Gerade g' von e_2 zugeordnet, parallele Geraden von e_1 gehen in parallele Geraden in e_2 über. Das Teilverhältnis dreier Punkte einer Geraden ist gleich dem Teilverhältnis der ihnen zugeordneten Punkte, Vektoren werden in Vektoren, Parallelogramme in Parallelogramme abgebildet.

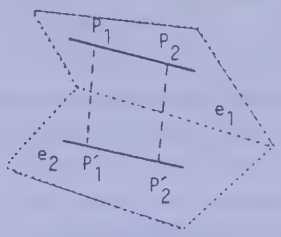


Abb. 2.4: Affine Punktabbildung

Die Abbildung der (experimentellen) Punkte im E-Diagramm in entsprechende Punkte des K-Diagramms (vgl. Abb. 2.2) folgt der Gleichung:

$$\vec{K} = A^{-1}(\vec{E} - \vec{E}_\infty) \quad \text{bzw.} \quad \vec{E} = A\vec{K} + \vec{E}_\infty \qquad (2.47)$$

Diese Darstellung induziert für drei Punkte der Kurve $\widetilde{APC}$ (Abb. 2.2) eine eineindeutige Abbildung der folgenden Form:

$$\vec{K} = B_0 + B\vec{E} \tag{2.48}$$

mit $B_0 = -A^{-1}\vec{E}_\infty$ und $B = A^{-1}$.

Für zwei linear unabhängige Reaktionen (s=2) erhält man damit:

$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a \\ a_0-a-c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_{11} \\ b_{21} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} b_{12} & b_{13} \\ b_{22} & b_{23} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \end{pmatrix} \tag{2.49}$$

Für die Punkte A,P,C und B im E-Diagramm bzw. die Punkte A´,P´,C´und B´im K-Diagramm (Abb. 2.4a) gilt:

$A(E_{10},E_{20})$	$A'(1,0)$
$P(E_1(t),E_2(t))$	$P'(a(t)/a_0,c(t)/a_0)$
$C(E_{1\infty},E_{2\infty})$	$C'(0,1)$
$B(E_{1B},E_{2B})$	$B'(0,0)$

mit
$$E_{\lambda 0} = \varepsilon_{\lambda A}\, a_0$$
$$E_\lambda(t) = \varepsilon_{\lambda A}\, a(t) + \varepsilon_{\lambda B}\, b(t) + \varepsilon_{\lambda C}\, c(t)$$
$$E_{\lambda\infty} = \varepsilon_{\lambda C}\, a_0$$
$$E_{\lambda B} = \varepsilon_{\lambda B}\, a_0$$

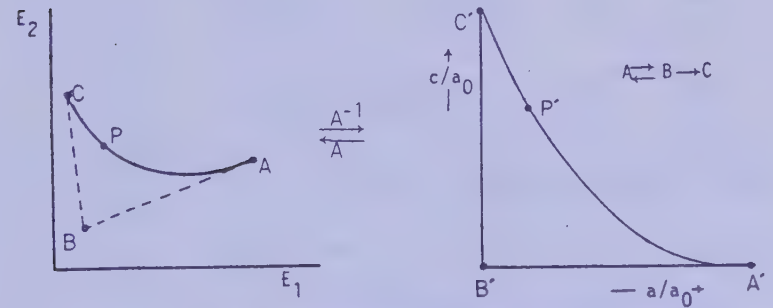


Abb. 2.4a: Affine Transformation der Punkte des E-Diagramms (Urbild) in das K-Diagramm (Bild)

Setzt man die Koordinaten der Punkte A, P und C in (2.48) bzw. (2.49) ein, so erhält man bei Kenntnis der dem Punkt P entsprechenden Konzentrationen a(t) und c(t) zwei lineare Gleichungssysteme zu je drei Gleichungen zur Bestimmung der sechs Unbekannten b_{ij}.

Ist andererseits der Punkt B bekannt, so können für jeden Punkt $P(E_1(t),E_2(t))$ die entsprechenden Konzentrationen a(t) und c(t) ($b(t)=a_0-a(t)-c(t)$) berechnet werden.
Im besonderen sind zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten ε'_B die Extinktionen $E_{\lambda'}$ und E_λ (mit: $\lambda = \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, \ldots$) so zu wählen, daß n i c h t l i n e a r e E-Diagramme erhalten werden.

2.5.2.2 K-Diagramme
Die K-Diagramme für die Reaktionstypen I und II sind in den Abb. 2.5 und 2.6 dargestellt. Ihre Gestalt ergibt sich aus den Differentialgleichungen

$$\text{(2.50a)} \qquad \frac{dc}{da} = -x \cdot \frac{a_0 - a - c}{a} \qquad \text{(Typ I)}$$

$$\text{(2.50b)} \qquad \frac{dc}{da} = -x \cdot \frac{a_0 - a - c}{a - y\,(a_0 - a - c)} \qquad \text{(Typ II)}$$

die durch Umformung der Gleichungen (2.10a,c) und (2.11) bzw. (2.16a,c) und (2.17) (vgl. Tabelle 2.2 und 2.3) unter Verwendung von (2.38) und (2.40) erhalten werden.

Die Lösung von (2.50a) wurde von MAUSER, STARROCK und NIEMANN[*53] mitgeteilt:

$$\text{(2.50c)} \qquad \frac{c}{a_0} = 1 + \frac{x}{1-x} \cdot \frac{a}{a_0} - \frac{1}{1-x} \cdot \left(\frac{a}{a_0}\right)^x \qquad \text{für } x \neq 1$$

$$\text{(2.50d)} \qquad \frac{c}{a_0} = 1 - \frac{a}{a_0} + \frac{a}{a_0} \cdot \ln\left|\frac{a}{a_0}\right| \qquad \text{für } x = 1$$

Die Dgl. (2.50b) wird durch die Transformation

$$\text{(2.51a)} \qquad c = a_0 + u\,a \qquad \text{mit} \quad u = u(a)$$

$$\text{(2.51b)} \qquad \frac{dc}{da} = u + a\,\frac{du}{da}$$

in eine solche mit getrennten Variablen überführt:

$$\text{(2.51c)} \qquad u + a\,\frac{du}{da} = \frac{x\,(u+1)}{1 + y\,(u+1)}$$

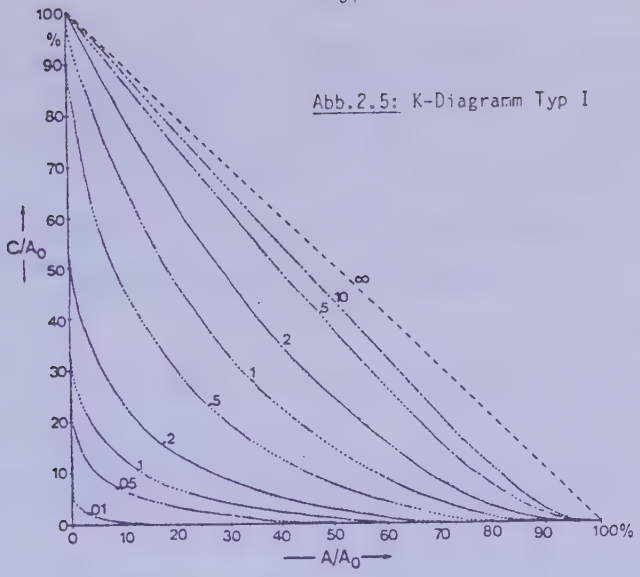


Abb.2.5: K-Diagramm Typ I

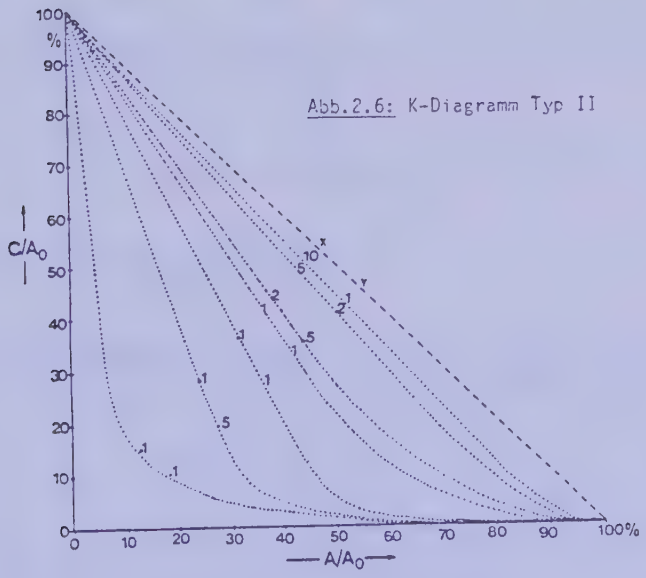


Abb.2.6: K-Diagramm Typ II

Wegen x>0 und y>0 findet man die Lösung[*201]:

$$(2.52)\qquad \boxed{\frac{a}{a_0} = 2\,y^{1/2} \cdot \left|\frac{\alpha - 2\,y}{\beta - 2\,y}\right|^{\gamma} \cdot \frac{|\beta + 2\,y\,u|^{\gamma-1/2}}{|\alpha + 2\,y\,u|^{\gamma+1/2}}}$$

mit: $\alpha = (1+y-x) + (-\delta)^{1/2}$, $\beta = (1+y-x) - (-\delta)^{1/2}$,

$\gamma = -\frac{1}{2}(1+y+x)/(-\delta)^{1/2}$, $\delta = -4\,x\,y - (1+y-x)^2$

und $u = (c - a_0)/a$

Eine äquivalente Lösung wurde von MAUSER ([*36], Formel I,97 , S.83) angegeben.
Die implizite Gleichung (2.52) kann iterativ nach dem Prinzip der sukzessiven Approximation durch Vorgabe von c(a) und a_0 ausgewertet werden.

Für Gleichung (2.52) setzt man dazu:

$$(2.53a)\quad \Psi(a_i, u(a_i)) = \frac{a_i}{a_0} - 2y^{1/2} \cdot \left|\frac{\alpha-2y}{\beta-2y}\right|^{\gamma} \cdot \frac{|\beta+2y\,u(a_i)|^{\gamma-1/2}}{|\alpha+2y\,u(a_i)|^{\gamma+1/2}} \leq \xi$$

bzw.

$$(2.53b)\quad \Psi(a_i, u(a_i)) = \frac{a_i}{a_0} - |u(a_i)^2 y - u(a_i)(x-y-1) - x|^{-1/2} \cdot \left|\frac{(\alpha-2y)(\beta+2y\,u(a_i))}{(\beta-2y)(\alpha+2y\,u(a_i))}\right|^{\gamma} \leq \xi$$

Als Iterationsvorschrift mit der Schrittfunktion h und der Fehlerschranke $|a_n - a_{n-1}| \leq \xi$ wurde verwendet:

$$(2.54a)\qquad a_{i+1} = a_i - h \qquad \text{für } \xi<0$$

$$(2.54b)\qquad h := h/2\ ,\ a_{i+1} = a_i + h \qquad \text{für } \xi>0$$

mit: $i=0,1,2,\ldots,n$ und $c(a_i)=\text{const.}$

Die Konvergenz (siehe Abschnitt 7) ist abhängig von c(a), der Fehlerschranke ξ und den Konstanten x und y. Die Schrittweite h sollte so gewählt werden, daß $h \leq |c(a_i)-c(a_{i+1})|/2$ gilt.
Alternativ können die Dgl. (2.50a) und (2.50b) näherungsweise auch numerisch (z.B. nach RUNGE-KUTTA) ausgewertet werden.

Die Konstruktion des Punktes B im E-Diagramm setzt die Kenntnis der Anfangs- und Endsteigungen im K-Diagramm voraus.
Die Anfangssteigung im K-Diagramm ist immer

$$(2.55a) \quad \left.\frac{dc}{da}\right|_{a(a_0)=a_0} = 0 \qquad \text{mit } b(a_0)=0,\ c(a_0)=0$$

die Endsteigung für den Typ I ist

$$(2.55b) \quad \left.\frac{dc}{da}\right|_{c(0)=a_0} = -\infty \qquad \text{für } x \leq 1$$

$$(2.55c) \quad \left.\frac{dc}{da}\right|_{c(0)=a_0} = \frac{x}{1-x} \qquad \text{für } x > 1$$

für den Reaktionsmechanismus II findet man

$$(2.55d) \quad \left.\frac{dc}{da}\right|_{c(0)=a_0} = -\frac{\beta}{2\,y}$$

Im Grenzfall $x \longrightarrow \infty$ gilt:

$$(2.55e) \quad \left.\frac{dc}{da}\right|_{c(0)=a_0} = -1$$

2.5.2.3 E-Diagramme und Bestimmung von ε'_B
Die Gestalt der E-Diagramme $E_2=E_2(E_1)$ (vgl. Abb. 2.2 und Abschnitt 7) ist nach den Gleichungen (2.14a,b) bzw. (2.20a,b) zu

$$(2.56a) \quad \frac{dE_2}{dE_1} = \frac{z_{20} + z_{21}\,E_1 + z_{22}\,E_2}{z_{10} + z_{11}\,E_1 + z_{12}\,E_2}$$

oder auch

$$(2.56b) \quad \frac{dE_2}{dE_1} = \frac{z_{21}\,(E_1 - E_{1\infty}) + z_{22}\,(E_2 - E_{2\infty})}{z_{11}\,(E_1 - E_{1\infty}) + z_{12}\,(E_2 - E_{2\infty})}$$

gegeben.

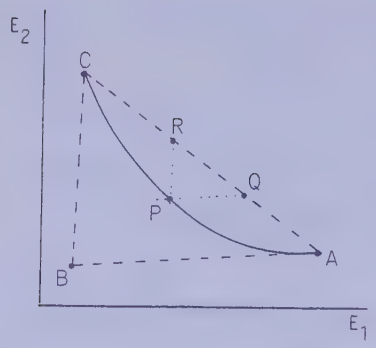


Abb. 2.7:
E-Diagramm und graphische Konstruktion von B

Typ I : x > 1

Typ II: für alle x

Der Punkt B kann aufgrund der affinen Abbildungsvorschrift (2.48) durch Kombination von E- und K-Diagramm

a) graphisch[*53] (Abb. 2.7),

b) analytisch-geometrisch

oder c) numerisch

bestimmt werden.

Für den Typ I ($x \leq 1$) ist B wegen (2.48), (2.55a) und (2.55b) Schnittpunkt der Tangenten mit den Steigungen $m_{\overline{AB}}$ und $m_{\overline{BC}}$ (Abb. 2.2):

$$(2.57) \qquad m_{\overline{AB}} = \left.\frac{dE_{20}}{dE_{10}}\right|_A = \frac{E_{2B} - E_{20}}{E_{1B} - E_{10}}$$

$$(2.58) \qquad m_{\overline{BC}} = \left.\frac{dE_{2\infty}}{dE_{1\infty}}\right|_C = \frac{E_{2B} - E_{2\infty}}{E_{1B} - E_{1\infty}}$$

Für die Fälle der Reaktionstypen I mit $x>1$ und II kann der Punkt durch eine Hilfskonstruktion (Abb.2.7) erhalten werden.

Es wurde gezeigt[*36,53,65], daß für die Strecke $\overline{AC}$ gilt:

$$(2.59) \qquad \overline{AC} = \overline{AQ} + \overline{QR} + \overline{RC} = 1$$

$$(2.60) \qquad \text{mit:} \quad \overline{AQ} = c/a_0 \,, \quad \overline{QR} = b/a_0 \,, \quad \overline{RC} = a/a_0$$

Die Koordinaten der Punkte A, B, C, P, Q und R (vgl. Seite 29) seien bezeichnet mit:

$$(2.61) \qquad A(A_1,A_2),\ B(B_1,B_2),\ C(C_1,C_2),\ \text{etc.}$$

Wegen (2.55a) liegt der Punkt B auch jetzt auf der Tangente mit der Steigung $m_{\overline{AB}}$ an die Kurve $\widetilde{APC}$ im Punkt A:

$$(2.62) \quad m_{\overline{AB}} = \left.\frac{dE_2(E_1)}{dE_1}\right|_A = (E_2-A_2)/(E_1-A_1) = (B_2-A_2)/(B_1-A_1)$$

Der Punkt Q ist Schnittpunkt der Parallelen $\overline{PQ}$ zur Gerade $\overline{AB}$ ($m_{\overline{PQ}}=m_{\overline{AB}}$) und der Verbindungslinie $\overline{AC}$:

$$(2.63) \quad m_{\overline{PQ}} = (E_2-P_2)/(E_1-P_1) = (Q_2-P_2)/(Q_1-P_1)$$

$$(2.64) \quad m_{\overline{AC}} = (E_2-C_2)/(E_1-C_1) = (A_2-C_2)/(A_1-C_1)$$

Wegen $\overline{AQ}=c/a_0$ kann nun mit Hilfe von (2.53a) oder (2.53b) $\overline{RC}=a/a_0$ berechnet und der Punkt R als Schnittpunkt von $\overline{PR}$ und $\overline{AC}$ bestimmt werden. Für die Parallelen $\overline{PR}$ und $\overline{BC}$ (mit $m_{\overline{PR}}=m_{\overline{BC}}$) folgt:

$$(2.65) \quad m_{\overline{PR}} = (E_2-P_2)/(E_1-P_1) = (R_2-P_2)/(R_1-P_1)$$

$$(2.66) \quad m_{\overline{BC}} = (E_2-C_2)/(E_1-C_1) = (B_2-C_2)/(B_1-C_1)$$

Durch Kombination der Geradengleichungen (2.62) und (2.66) erhält man für die Koordinaten des Punktes $B(B_1,B_2)$ schließlich:

$$(2.67a) \quad B_1 = \frac{C_2 - A_2}{m_{\overline{AB}} - m_{\overline{BC}}} + \frac{A_1\, m_{\overline{AB}} - C_1\, m_{\overline{BC}}}{m_{\overline{AB}} - m_{\overline{BC}}}$$

$$(2.67b) \quad B_2 = m_{\overline{AB}}\, m_{\overline{BC}}\, \frac{A_1 - C_1}{m_{\overline{AB}} - m_{\overline{BC}}} + \frac{C_2\, m_{\overline{AB}} - A_2\, m_{\overline{BC}}}{m_{\overline{AB}} - m_{\overline{BC}}}$$

Die n u m e r i s c h e Methode nutzt die a f f i n e Abbildungsvorschrift (2.48) voll aus.
Dazu ist nur noch der Punkt Q mit Hilfe von (2.63) und (2.64) zu berechnen. Die Konzentrationen c/a_0 und a/a_0 werden aus $\overline{AQ} = ((A_1-Q_1)^2 + (A_2-Q_2)^2)^{1/2}$ bzw. (2.53a) oder (2.53b) bestimmt. ε'_B (und $\varepsilon_{\lambda B}$ mit $\lambda=\lambda_2$) ergibt sich als Lösung des linearen Gleichungssystems (2.49) mit $B_1=E_{1B}=\varepsilon'_B\, a_0$.
Die numerischen Varianten und Ergebnisse sind in den Kapiteln 2.5.3 und 7 verzeichnet.

2.5.3 Erprobung der Methode

Das Verfahren wurde anhand der von MAUSER[*73] mitgeteilten kinetischen und spektroskopischen Daten der Photofolgereaktion des trans-Stilben überprüft.

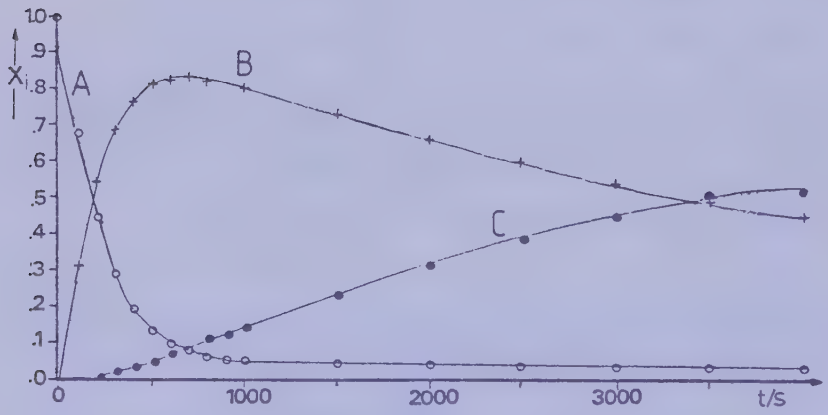


Abb. 2.8: Konzentrationsverlauf der Photoisomersierung und Photodehydrocyclisierung von trans-Stilben (A), cis-Stilben (B), Phenanthren (C); $I_0=3.67\cdot10^{-10}$ mol cm^{-2} s^{-1}

cis-Stilben wird im Verlauf der Reaktion in einer Konzentration $b/a_0 > 0.8$ gebildet und ist eindeutig spektroskopisch ($\varepsilon'_B=1320$, $\lambda'=313$nm) charakterisiert.

	$\lambda'=313$nm	$\lambda=246$nm	$\lambda=288$nm
	ε'	ε	ε
trans-	15040	3530	28200
cis-	1320	7000	7460
Phenanthren	350	72900	16500

Der Konzentrationsverlauf (Abb. 2.8) und das E-Diagramm (Abb. 2.9) wurde durch numerische Lösung des Dgl.-Systems (2.15a,b,c) bestimmt.

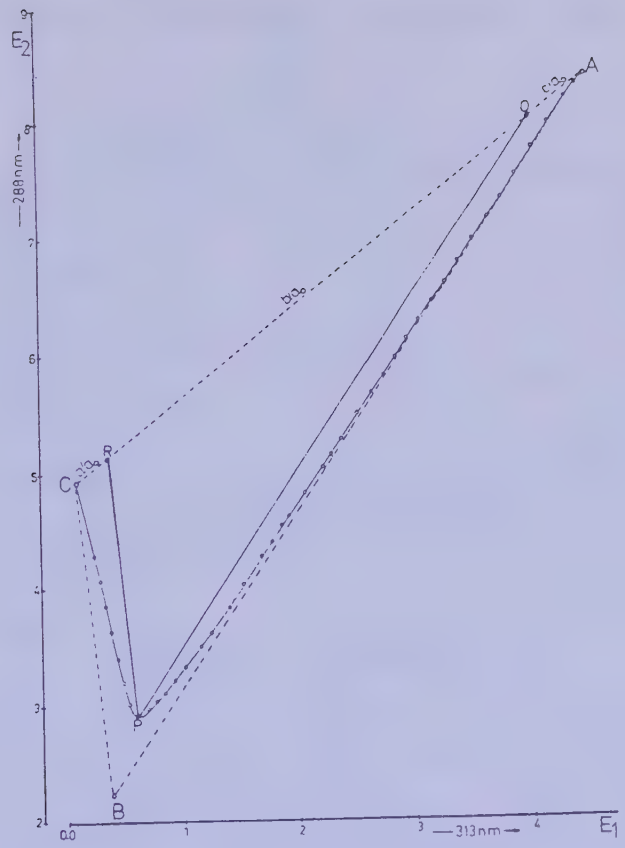


Abb. 2.9: E-Diagramm (λ_1'=313nm, λ_2=288nm)

Zum Vergleich wurden die kinetischen Konstanten $Z_{ij} = 1000\ I_0\ z_{ij}$, die von MAUSER[*73] mitgeteilt wurden, erneut durch Spline-Integration bestimmt.
Mit $I_0 = 3.67 \cdot 10^{-10}$ mol cm^{-2} s^{-1} und $a_0 = 2.98 \cdot 10^{-5}$ mol l^{-1} findet man:

$Z_{ij}/10^{-4}$	λ_1/λ_2:	313nm/288nm Spline (Lit.)	246nm/288nm Spline (Lit.)
Z_{10}		2.39 (2.50)	1.82 (1.65)
Z_{11}		-20.24 (-21.22)	- 1.08 (- 1.12)
Z_{12}		- 4.43 (- 3.79)	1.10 (1.29)
Z_{20}		4.13 (?)	6.56 (6.44)
Z_{21}		-29.72 (?)	3.06 (3.31)
Z_{22}		- 7.77 (?)	-26.86 (-26.36)

Kinetische Konstanten der Stilben-Isomerisierung und Dehydrocyclisierung, Lit.:*73

Für die Konstanten S, D, x und y ergibt sich unter Verwendung von (2.21a,b), (2.41) und (2.42):

	ber.	Lit.
S =	$-7.630 \cdot 10^{3}$	$-7.618 \cdot 10^{3}$
D =	$1.915 \cdot 10^{6}$	$1.918 \cdot 10^{6}$
x =	$4.000 \cdot 10^{-2}$	$4.007 \cdot 10^{-2}$
y =	$6.285 \cdot 10^{-2}$	$6.105 \cdot 10^{-2}$

Graphisch (Abb. 2.9) bzw. unter Anwendung von (2.49), (2.52) und (2.53a,b) findet man die Extinktionskoeffizienten:

B_i	λ_i	ε_B	ε_B(Lit.)
B_1=0.039	313nm	1309	1320
B_2=0.222	288nm	7450	7460

Für die Quantenausbeuten erhält man unter Anwendung der Gleichungen (2.21a,b):

	ber.	Lit.
Φ_1	0.46	0.46
Φ_2	0.332	0.32
Φ_3	0.211	0.21

Die betrachtete Photofolgereaktion stellt insofern einen Sonderfall dar, daß der kritischste Punkt der Methode, nämlich die Bestimmung der Tangentensteigung im Punkt $A(A_1,A_2)$ mit Hilfe der Gleichung (2.62), einfach möglich ist.
Die Abb. 2.9 zeigt, daß zu Beginn der Reaktion praktisch nur die einheitliche (s=1) Isomersierung $A \xrightarrow{\Phi_1} B$ abläuft.
Die Quantenausbeute Φ_1 kann mit den Gleichungen der Tabelle 2.1a bestimmt werden.

Müssen zur Konstruktion des Punktes $B(B_1,B_2)$ solche Wellenlängen ausgewählt werden, so daß die Steigung der Tangenten im Punkt $A(A_1,A_2)$ sehr steil verläuft, dann muß der Differentialquotient $dA_2/dA_1\big|_{a(0)=a_0}$ numerisch berechnet werden.

$$(2.68) \qquad \left.\frac{dA_2}{dA_1}\right|_{a(0)=a_0} = \frac{(dE_2/dt)|_{t=0}}{(dE_1/dt)|_{t=0}}$$

Zur Auswertung wurden erfolgreich ausgleichende Spline-Funktionen[*88c] und (bei äquidistanten Meßwerten) die Methode nach GREGORY-NEWTON[*91a,b] eingesetzt.

$$(2.69) \qquad \frac{dE_{\lambda 0}}{dt} = \frac{1}{60(t_{i+1}-t_i)}\,(-147E_{\lambda 0}+360E_{\lambda 1}-450E_{\lambda 2}$$

$$+400E_{\lambda 3}-225E_{\lambda 4}+72E_{\lambda 5}-10E_{\lambda 6})$$

$$\text{mit } i = 0,1,2,\ldots,6 \quad (\text{"7-Punkte-Formel"})$$

Die Bestimmung von Φ_1 sollte dann nach LIPPERT und LÜDER[*43] (2.7) erfolgen.

2.6 Sonstige formal-kinetische Methoden

Weitere formal-kinetische Zusammenhänge sind in den folgenden Kapiteln dieser Arbeit dargestellt:

a) Aktinometrie (Kapitel 3)
b) Isomerisierung, Schweratomeffekt (Kapitel 4)
c) Dunkelreaktionen (Kapitel 4 und 5)
d) Überprüfung der kinetischen Konstanten,
e) Konzentrationsverlauf und
f) Bestätigung der postulierten Mechanismen (Kapitel 7).

2.7 Numerische Methoden

Der Ablauf der kinetischen Analyse ist in einem Flußdiagramm (Abb. 2.10) dargestellt. Die experimentellen Verfahren (Kapitel 8), numerischen Ergebnisse (Kapitel 3,4,5,7) und ihre Deutung werden später ausführlich behandelt.

Die vorher beschriebenen formal-kinetischen Gleichungen erfordern eine umfangreiche numerische Behandlung.

2.7.1 Interpolation und Ausgleichsrechnung

Zur Glättung der Meßwerte wurden ausgleichende Spline-Funktionen*88c und orthogonale Polynome*88,91 verwendet. Interpolierende Spline-Funktionen*87,91 und empirische , nicht lineare Ausgleichsmodelle*92 erwiesen sich als nicht geeignet.

Spline-Algorithmen wurden für kinetische Untersuchungen von GAUGLITZ et.al.*64,42b erfolgreich eingesetzt, die Programme sind bei SPÄTH*88 verzeichnet.

Programme:	SPLINE	ausgleichende Spline-Funktionen zur Glättung von Meßwerten,
	ORTHO	orthogonale Polynome (8.Grades),
	NONLINEAR	Ausgleichsrechnung mit beliebigen Exponential-, trigonometrischen oder gebrochen rationalen Funktionen.

2.7.2 Numerische Differentiation

Zur Bildung von Differentialquotienten wurden die unter 2.7.1 verzeichneten Programme eingesetzt, die besten Ergebnisse wurden mit Spline-Algorithmen erzielt.

Programm:	AB-SPLINE	Bestimmung der Quantenausbeute Φ_1

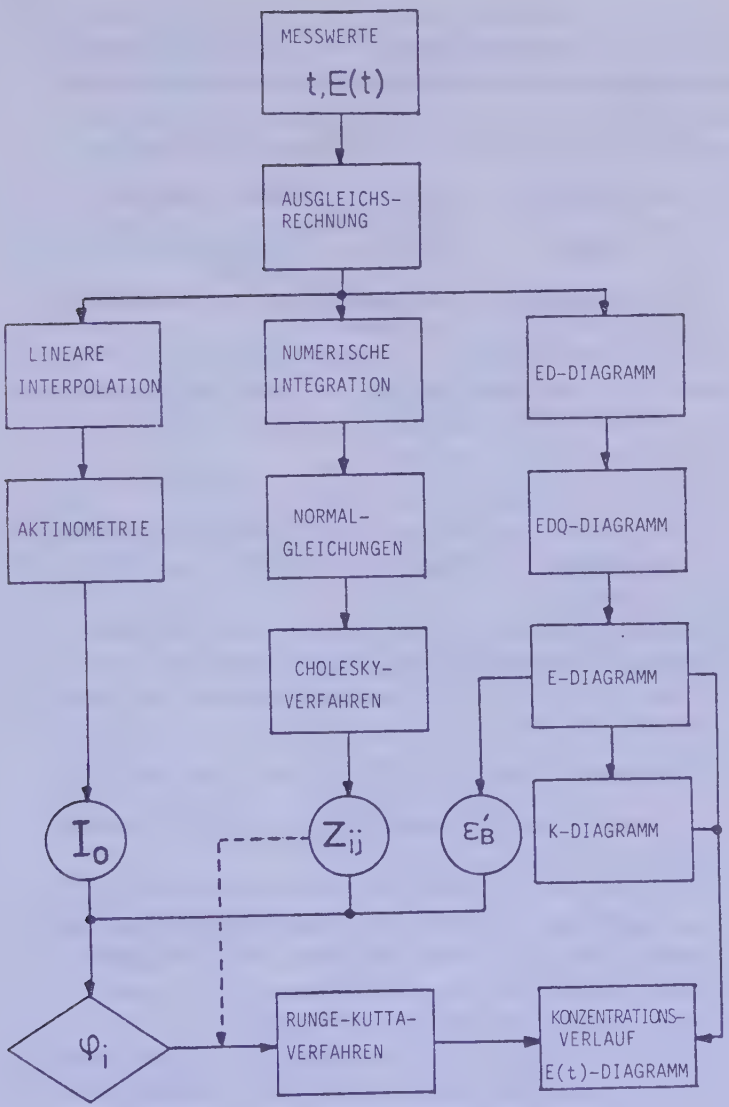


Abb. 2.10: Flußdiagramm der numerischen Methoden zur Bestimmung der Quantenbestrahlungsstärke, der kinetischen Daten und des Konzentrationsverlaufs.

2.7.3 Numerische Integration

Erprobt wurden NEWTON-COTES-Verfahren[*86,91], die ROMBERG-Methode[*86] und die Integration von Spline-Funktionen. Während die klassischen Verfahren äquidistante Stützstellen erfordern, ist dies bei der Anwendung von Spline-Funktionen nicht notwendige Voraussetzung.

Programme:	NEWTON-COTES	Integration nach der Trapez- bzw. SIMPSON-Regel,
	ROMBERG	Integration nach dem Extrapolationsverfahren von ROMBERG,
	SPLINE-INT	numerische Integration von Spline-Funktionen.

Die Verfahren unterscheiden sich im besonderen durch ihre Laufzeit, die Schnelligkeit der ROMBERG-Methode wird jedoch dadurch kompensiert, daß die zu integrierenden Funktionen durch Glättung bereits als kubische Spline-Funktionen vorliegen.

2.7.4 Lineare Gleichungssysteme

Zur Bestimmung der kinetischen Konstanten z_{ij} wurden die berechneten Integrale aufsummiert (Auswertung der Normalgleichungen) und nach CHOLESKY ausgewertet.

Dies war deshalb möglich, weil die Matrix der Normalgleichungen positiv definit und symmetrisch ist. Andere Lösungsverfahren, wie Matrixinversion oder GAUSS-Algorithmus mit Pivotsuche, erbrachten numerisch keine Vorteile.

Unterprogramme:	NORMAL	Bestimmung der Matrix der Normalgleichungen,
	CHOLESKY	Berechnung der kinetischen Konstanten z_{ij}.

2.7.5 Anfangswertprobleme gewöhnlicher Differentialgleichungen

Die kinetischen Daten (z_{ij}, S, D, ϕ_i) wurden durch Auswertung des Dgl.-Systems (2.20a,b) überprüft. In gleicher Weise wurde der Konzentrationsverlauf der Komponenten A, B und C durch numerische Integration des Dgl.-Systems (2.16a,b,c) bestimmt.

Die besten Ergebnisse wurden nach der RUNGE-KUTTA-FEHLBERG-Methode[*91] erzielt, klassische RUNGE-KUTTA-Verfahren[*86,89,91] erforderten extrem kleine Schrittweiten (hohe Anzahl von Funktionsauswertungen).

Programme:	RUNGE-KUTTA	Klassisches RUNGE-KUTTA-Verfahren mit Schrittweitensteuerung,
	RK-MERSON	Methode nach MERSON mit Schrittweitensteuerung,
	FEHLBERG	Methode nach RUNGE-KUTTA-FEHLBERG.

2.7.6 Kinetische Programme

Zur kinetischen Auswertung wurden die folgenden Programme bereitgestellt:

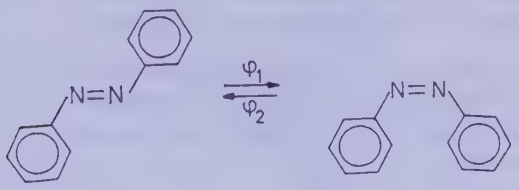
Programme:	ABC	Auswertung der Photofolgereaktionen vom Typ I bzw. II, Bestimmung von z_{ij}, S, D, $E_i(t)$ und $E_{i\infty}$ durch formale Integration,
	AB	Auswertung der Isomerisierungsreaktionen (Tabelle 2.1),
	E-ED-EDQ	Bestimmung der linear unabhängigen Reaktionen,
	SUKZESSIV	Auswertung der Dgl. (2.50b) bzw. der Gleichungen ((2.53a) und (2.53b) durch sukzessive Approximation,
	K-EB	Bestimmung der Konzentrationen a/a_0 und c/a_0 aus dem K-Diagramm, Berechnung des Punktes $B(B_1,B_2)$ im E-Diagramm und des unbekannten Extinktionskoeffizienten ϵ'_B,
	AZO	Berechnung der Quantenbestrahlungsstärke I_0 nach GAUGLITZ*74,
	GUGG-SWIN	Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k_1 einer Reaktion 1./pseudo-1.Ordnung nach GUGGENHEIM, SWINBOURNE bzw. KEZDY (vgl.*37,38).

Die Programme AB und ABC sind mit $F(E')=1$ auch zur Auswertung der entsprechenden Dunkelreaktionen durch formale Integration geeignet.

3 AKTINOMETRIE

3.1 Grundlagen

Die Bestimmung der Quantenbestrahlungsstärke I_0 (Einheit: mol cm^{-2} s^{-1}, gebräuchlich auch: Einstein cm^{-2} s^{-1})*84 wurde mit dem Azobenzol-Aktinometer nach GAUGLITZ*74 durchgeführt.



Gegenüber dem am häufigsten eingesetzten, klassischen chemischen Aktinometer nach PARKER,*76

$$(Fe(C_2O_4)_n)^{(3-2n)+} \xrightarrow{h\upsilon} Fe^{2+} + (n-1)C_2O_4^{2-} + C_2O_4^-$$

$$(Fe(C_2O_4)_n)^{(3-2n)+} + C_2O_4^- \longrightarrow Fe^{2+} + nC_2O_4^{2-} + 2CO_2$$

dessen Zuverlässigkeit in den letzten Jahren kritisch beurteilt*77,78,79 wurde, bietet es für photokinetische Messungen entscheidende Vorteile:

	Trioxalatoferrat	Azobenzol*75
a)	aufwendige Analytik	direkte Bestimmung
b)	nur ein Intensitätswert	Vielzahl von Meßwerten
c)	unbeständige Substanz	wieder verwendbar
d)	Handhabung im Dunkeln	Lichteinfall vor und nach der eigentlichen Messung ohne Einfluß
e)	O_2-empfindlich	O_2-unempfindlich
f)	geringe Kapazität	vgl. c)
g)	Pufferlösungen	Lsgm.: Methanol
h)	I_0 abhängig von der Aufbewahrungszeit	vgl. c)
i)	einfache Auswertung	numerische Auswertung

Die Quantenausbeuten der cis-trans-Isomerisierung des Azobenzol wurden u.a. von ZIMMERMAN[*81], FISCHER[*10] und MAUSER[*50] bestimmt. Die Photoreaktion ist in neutraler Lösung einheitlich[*80] (s=1), in stark schwefelsaurer Lösung tritt Photodehydrocyclisierung zu Benzo(c)cinnolin und Benzidinumlagerung[*56] (s=2) ein.
Die Photoreaktionen der Azoverbindungen wurden u.a. von GRIFFITHS[*82] zusammenfassend dargestellt, der Mechanismus der cis-trans-Isomerisierung von MONTI, ORLANDI und PALMIERI[*83] diskutiert.

Der Photoreaktion des Azobenzol ist eine langsame Dunkelreaktion (cis-trans-Isomerisierung) mit $k_{25°C}=8.3\cdot10^{7}s^{-1}$ (Methanol, $t_{1/2}=232$ h) überlagert, die bei der aktinometrischen Messung vernachlässigt werden kann.

3.2 Kinetische Gleichungen

Bei monochromatischer Einstrahlung, Vernachlässigung der Dunkelreaktion und Unabhängigkeit der Quantenausbeuten von der Lichtintensität lautet das Geschwindigkeitsgesetz der cis-trans-Isomerisierung:

$$(3.1)\quad \frac{da}{dt} = 1000\, I_0\, (\phi_2\varepsilon'_B\, b - \phi_1\varepsilon'_A\, a)\, F(E')$$

Mit

$$(3.2)\quad a_0 = a + b$$

$$(3.3)\quad a_\infty = (\phi_2\varepsilon'_B\, a_0) / (\phi_1\varepsilon'_A + \phi_2\varepsilon'_B) \quad \text{für } t \longrightarrow \infty$$

und der Definition der "Pseudo-Totalquantenausbeute"[*74] Q

$$(3.4)\quad Q = 1000\, (\phi_1\varepsilon'_A + \phi_2\varepsilon'_B)$$

findet man:

$$(3.5)\quad \frac{da}{dt} = -\, I_0\, Q\, 1000\, (a - a_\infty)\, F(E')$$

Verwendung der sogenannten "linearen Interpolation" nach MAUSER[*60] für zwei Extinktionsmeßwerte E_1 und E_2 und Ersatz der Konzentrationen in (3.5) durch die meßtechnisch zugängliche Extinktion ergibt:

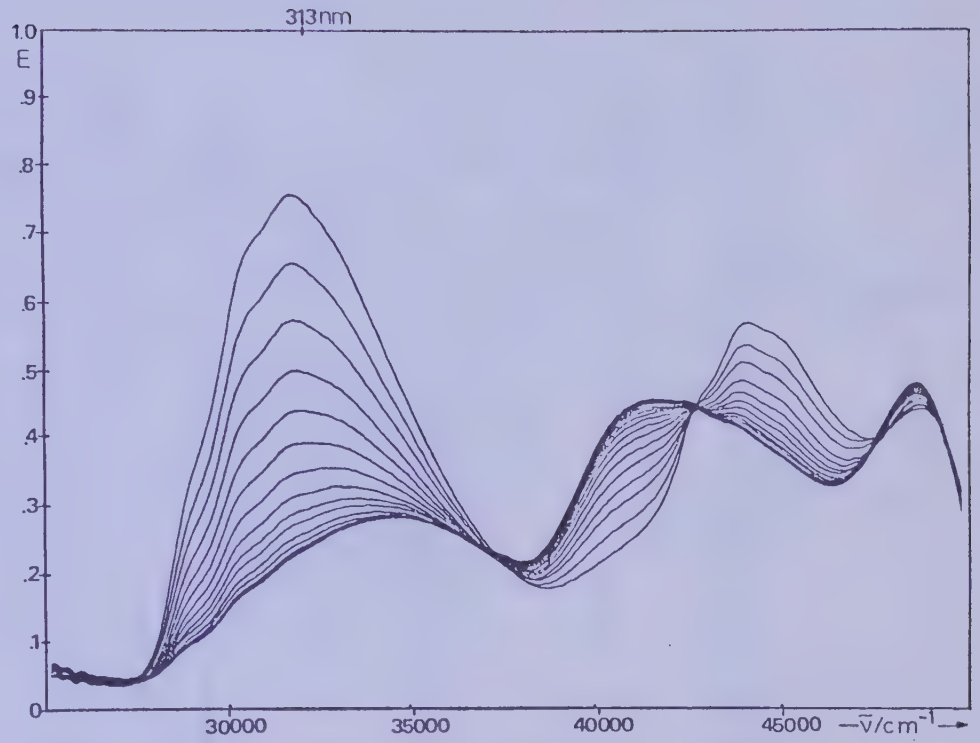


Abb. 3.1 : Azobenzol-Aktinometer, Einstrahlungswellenlänge 313nm, Methanol, 25°C

$$(3.6)\quad F(E')^{-1} = \frac{F(E'_1)^{-1}E_2 - F(E'_2)^{-1}E_1}{E_2 - E_1} + E\left(\frac{F(E'_2)^{-1} - F(E'_1)^{-1}}{E_2 - E_1}\right)$$

$$(3.7)\quad \int_{E_1}^{E_2} F(E')^{-1}\,\frac{dE}{E - E_\infty} = -I_0\,Q \int_{t_1}^{t_2} dt$$

Durch Kombination der Gleichungen (3.6) und (3.7) erhält man die Beziehung (3.8), die zur numerischen Bestimmung der Quantenbestrahlungsstärke I_0 herangezogen wird.

$$(3.8)\quad I_0 = -\frac{1}{Q(t_1 - t_2)}\left\{\left(\frac{F(E'_1)^{-1}(E_2 - E_\infty) - F(E'_2)^{-1}(E_1 - E_\infty)}{E_2 - E_1}\ln\frac{E_1 - E_\infty}{E_2 - E_\infty}\right) + \left(F(E'_1)^{-1} - F(E'_2)^{-1}\right)\right\}$$

3.3 Berechnung der Quantenbestrahlungsstärke

Die Auswertung von (3.8) setzt voraus:

a) Bestimmung der Extinktion $(E_1, E_2, \ldots, E_n)$ bei der Einstrahlungswellenlänge,

b) Registrierung der entsprechenden Bestrahlungszeiten t_i $(i=1,2,3,\ldots,n)$,

c) Kenntnis der Endextinktion E_∞.

Die Endextinktion wird entweder iterativ oder aus der Extinktion des isosbestischen Punktes bei 268nm (vgl. Abb.3.1) berechnet. Ein Berechnungsbeispiel ist in Abb. 3.2 dargestellt, systematische Fehler oder Intensitätsschwankungen machen sich durch hohe relative Abweichungen der einzelnen Intensitätsdaten untereinander bemerkbar. Diese sind vor der eigentlichen kinetischen Untersuchung zu beseitigen. Da die aktinometrische Messung und Auswertung nur etwa 30 Minuten erfordert, ist diese Bedingung einfach zu erfüllen. Zur Kontrolle empfiehlt sich eine Doppelbestimmung vor und nach jeder photokinetischen Messung, ist nur die Lampenstabilität zu prüfen, genügt wöchentliche Aktinometrie.

Azobenzol-Aktinometer

Lit.: G.Gauglitz;J.Photochem. 5,41 (1976)

Bestimmung von E00

Iteration	E00	IO/E-10 mol cm-2 s-1	% Abweichung
1	0.2283	4.156	1.456
2	0.2526	1.786	0.876
3	0.2498	1.639	0.810
4	0.2467	1.531	0.793
5	0.2470	1.487	0.792
6	0.2474	1.479	0.792
7	0.2473	1.477	0.792

Meßwerte und Quantenbestrahlungsstärke Q=3.70E+06 (Methanol)

t/s	E(t)	IO/E-10 mol cm-2 s-1
0	0.731	
125	0.695	1.478
250	0.661	1.472 1.465
375	0.628	1.481 1.481 1.497
500	0.598	1.470 1.467 1.468 1.438
625	0.569	1.471 1.469 1.470 1.456 1.473
750	0.541	1.479 1.479 1.481 1.475 1.494 1.514
875	0.516	1.475 1.473 1.474 1.468 1.477 1.479 1.444
1000	0.492	1.477 1.476 1.477 1.472 1.479 1.481 1.464 1.484
1500	0.413	1.478 1.476 1.476 1.473 1.476 1.476 1.469 1.473 1.470

E00=0.247 IO=1.4748 (+/- 0.792%) E-10 mol cm-2 s-1

1.Diagonale: 1.4742 (+/- 1.625%) E-10 mol cm-2 s-1
2.Diagonale: 1.4738 (+/- 0.787%) E-10 mol cm-2 s-1
3.Diagonale: 1.4747 (+/- 0.387%) E-10 mol cm-2 s-1
4.Diagonale: 1.4744 (+/- 0.385%) E-10 mol cm-2 s-1
5.Diagonale: 1.4748 (+/- 0.207%) E-10 mol cm-2 s-1
6.Diagonale: 1.4759 (+/- 0.203%) E-10 mol cm-2 s-1
7.Diagonale: 1.4760 (+/- 0.044%) E-10 mol cm-2 s-1
8.Diagonale: 1.4770 (+/- 0.028%) E-10 mol cm-2 s-1
9.Diagonale: 1.4782 (+/- 0.000%) E-10 mol cm-2 s-1

Abb. 3.2: Auswertungsprotokoll

4 ISOMERISIERUNG

4.1 Grundlagen

Die photochemische trans-cis- bzw. cis-trans-Isomerisierung der 1,2-Diarylethene folgt dem Mechanismus:

$$A \underset{h\nu, \Delta}{\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}} B$$

Von GREGORY und WILLIAMS[*93] wurden die wichtigsten experimentellen und theoretischen Arbeiten, darunter zwei ab initio-Rechnungen[*99,100], kritisch bewertet. Experimentelle Befunde und mechanistische Vorstellungen wurden von SALTIEL et.al.[*17a,b] zusammenfassend dargestellt. Ein Überblick über Naphthyl- und Aza-Derivate wurde von MAZZUCATO[*21a] gegeben.

4.1.1 Stilben

Die Kenntnisse über den Mechanismus der Photoisomerisierung des Stilben beruhen im besonderen auf den kinetischen Untersuchungen von FISCHER[*10] und SALTIEL[*9].

Erst in den letzten Jahren haben Methoden der Kurzzeit-Spektroskopie [*101,102,103,104,105] einen Einblick in die schnellen photophysikalischen Desaktivierungsprozesse des S_1-Zustandes gewährt. Diese Beobachtungen führten u.a. zur Bestätigung des von SALTIEL postulierten Singulett-Mechanismus der direkten Photoisomerisierung.

Lange Zeit waren die experimentellen Ergebnisse, ihre Deutung und besonders der Mechanismus der direkten Isomerisierung zwischen FISCHER[*96a], der einem Triplett-Mechanismus den Vorzug gab, und SALTIEL[*96b] heftigst umstritten.

Ursache der Kontroverse waren die frühen mechanistischen Postulate von LEWIS[*94] und FÖRSTER[*95], sowie die vergleichenden kinetischen Untersuchungen der direkten und sensibilisierten Photoisomerisierung. Letzlich führte das unterschiedliche Verhalten von p-Brom-stilben (T-Mechanismus) und Stilben (S-Mechanismus)[*9c] gegenüber Azulen (sog. "Azulen-Effekt") zu einem kinetischen Nachweis des Singulett-Mechanismus.

Φ_{tc}	Φ_{ct}	Methode	Lit.
0.50	0.35	direkt, MCH/IH, 313nm, 298K	*10d
0.52	0.35	direkt, Pentan, 313nm, 298K	*9d
0.52	0.24	direkt, Glycerin, 313nm, 298K	*10g
0.45	0.37	Benzophenon-sens., Benzol	*8
0.41	0.37	Acetophenon-sens., Benzol	*8
0.55	0.42	sens., Benzol	*17a
0.75	0.95	direkt, Methyljodid	*133

Tabelle 4.1: Quantenausbeuten der Stilben-Isomerisierung

Die experimentellen Ergebnisse und die ebenfalls von SALTIEL postulierte Desaktivierung des S_1-Zustandes in das sogenannte "Phantom-Singulett" P_0, aus dem die Photoisomerisierung erfolgt, werden durch quantenchemische Berechnungen von ORLANDI und SIEBRAND[*97] gestützt.

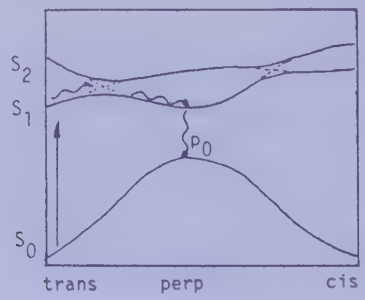


Abb. 4.1: Potentialenergie-Diagramm des Stilben

Die Lebensdauer des S_2-Zustandes (bzw. p_1-Zustandes) wird von ORLANDI und MARCONI[*98] mit 0.1 bis 1.0 ns geschätzt.

Die einzige Photoreaktion des Stilben (s=1) bei Triplett-Sensibilisierung ist reversible cis-trans-Isomersierung (KÖLLE[*106]), bei direkter Bestrahlung wird insbesondere bei Anwesenheit von Sauerstoff Dehydrocyclisierung (siehe Kapitel 5) zu 4a,4b-Dihydrophenanthren[*149] beobachtet.

Bei den in der Literatur angegebenen Quantenausbeuten ist daher

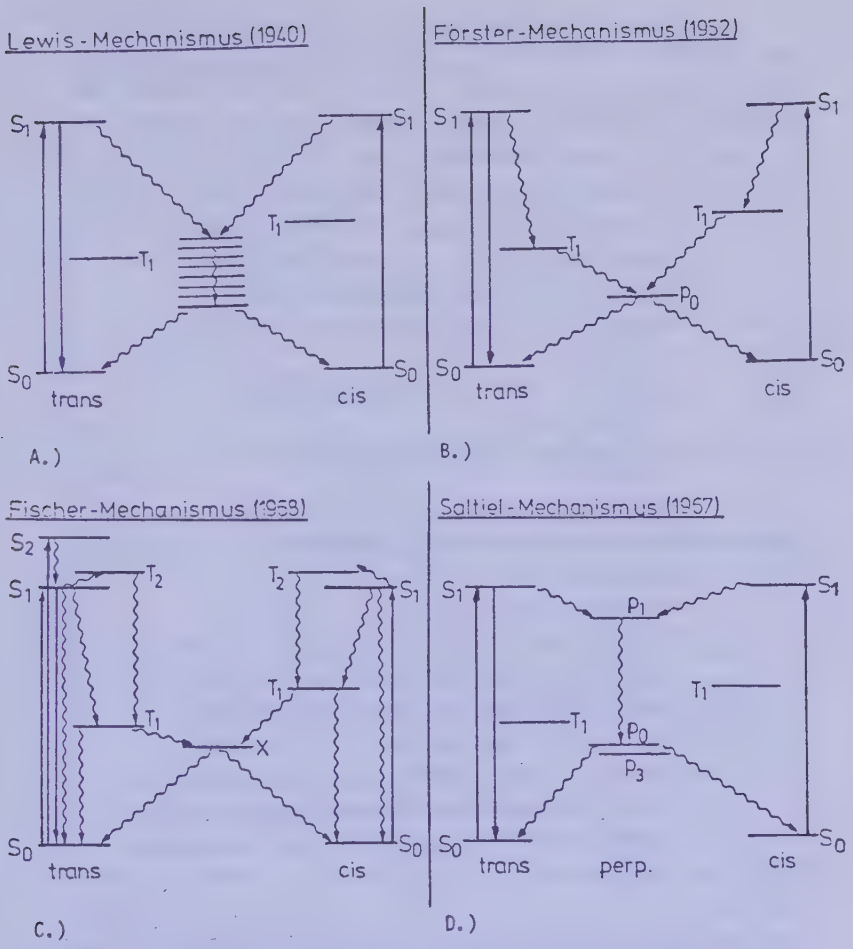


Abb. 4.2: Mechanismen der direkten Stilben-Photoisomerisierung
A.) LEWIS[*94], B.) FÖRSTER[*95], C.) FISCHER[*10f], D.) SALTIEL[*17a]

auf die Reaktionsbedingungen zu achten, unter denen die kinetischen Daten ermittelt wurden.
Gefrier-Pump-Technik, Entgasung durch Einleiten von Stickstoff oder Anwesenheit von Oxydationsmitteln ergeben in der Regel nicht untereinander vergleichbare Ergebnisse.

An speziellen Untersuchungsmethoden sind darüber hinaus zu nennen:

a) Isomerisierung im Magnetfeld[*111] (Bestätigung des T-Mechanismus der sensibilisierten Isom.),
b) selektive cis-trans-Isomerisierung durch sensibilisierte Anregung des Cyclooctadienyl-anions[*109],
c) Isomerisierung in der Anwesenheit von π- Akzeptoren[*110],
d) homogene Metallkomplex-Katalyse[*108].

Zur Zeit läßt sich die Photoisomerisierung des Stilben durch die folgenden charakteristischen Effekte beschreiben:

a) Direkte Isomerisierung: $S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow p_0 \rightarrow S_0$,
b) negativer Azulen-Effekt,
c) Kopplung von Isomerisierungs- und Fluoreszenzquantenausbeuten, positiver Temperatureffekt,
d) ausgeprägter interner Schweratomeffekt nur bei p-Bromstilben,
e) externer Schweratomeffekt nicht eindeutig,
f) sensibilisierte Isomerisierung: $T_1 \rightarrow p_0 \rightarrow S_0$,
g) Dehydrocyclisierung nur bei direkter Einstrahlung aus *cis(S_1).

Ein Sonderfall wurde beim 4,4'-Diethoxycarbonyl-stilben beobachtet, die Bildung von 2,6-Diethoxycarbonyl-anthracen[*107] ist nur mit der direkten Isomerisierung über den Triplett-Zustand vereinbar.

4.1.2 Naphthyl-Derivate

Für die isomeren Naphthyl-phenyl- bzw. Dinaphthyl-ethene liegen zahlreiche kinetische Untersuchungen vor.[*21a]

Verbindung	Φ_f	Φ_{tc}	Φ_{ct}	Φ_{DHP}	Φ_{cycl}	Methode	Lit.
1-N-Ph	0.64	0.15	0.04	0.28		MCH,298K	*10h
	0.60+	0.23+			0.17[*21a]	n-Hexan,298K	*18
	0.69	0.16				n-Hexan,298K	*18
	0.80+	0.15+	0.20+			n-Hexan,293K	*20
	0.25	0.28				CH_3CN,298K	*21a
1,1'-DiN		0.08	0.04	0.20		MCH,298K	*10h
	0.50+	0.09+	0.07+			n-Hexan,293K	*20
2-N-Ph		0.18	0.30	0.13		MCH,298K	*10h
	0.40+	0.27+				MCH,298K	*19
		0.20+	0.10+			n-Hexan,293K	*20
2,2'-DiN		0.08	0.30	0.10		MCH,298K	*10h
	0.80+	0.35+				MCH,298K	*19
		0.11+	0.20+			n-Hexan,293K	*20

Tabelle 4.2: Fluoreszenz-, Isomerisierungs- und Cyclisierungsquantenausbeuten der Naphthyl-phenyl-/Di-naphthylethene; (MCH Methylcyclohexan, + Luft-gesättigte Lösungen); Einstrahlungswellenlänge 313nm.

Durch die Naphthyl-Substitution tritt gegenüber dem Stilben (Φ_f=0.036) eine erhebliche Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeuten auf.
Die Quantenausbeuten der trans-cis-Isomerisierung werden deutlich von der Anwesenheit von Sauerstoff und den verwendeten Lösungsmitteln beeinflußt.
Die Quantenausbeuten der Dehydrocyclisierung sind gegenüber Stilben (Φ_{DHP}=0.1) erhöht, die der cis-trans-Isomerisierung bei den 1'-Naphthyl-Derivaten (Stilben: Φ_{ct}=0.32) sehr klein.
Die experimentellen Ergebnisse zeigen auf, daß der Triplett-Mechanismus bei Raumtemperatur bevorzugt ist. Oberhalb davon kann die Isomerisierung auch über den Singulett-Mechanismus erfolgen, da diese hier bei Aktivierungsbarrieren von 6.3 bis 16.7 kJ mol^{-1} (Stilben: 14.6 kJ mol^{-1})[*21a] mit der Fluoreszenz konkurriert.

Der Triplett-Zustand wird in den Naphthyl-Derivaten durch erhöhtes ISC erreicht[*12d,114], wahrscheinlich weil der zweite Triplett-Zustand T_2, wie im Naphthalin, dem S_1-Zustand benachbart ist.

Quantenmechanistische Berechnungen liegen auf LCAO-Niveau zur Deutung der Elektronenanregungsspektren von WETTERMARK[*112] und DREFAHL[*204] vor.

Zur kinetischen Analyse geeignete Potentialkurven sind in der Literatur nur schematisch von BIRKS[*12d] (Singulett-Zustände) und TOKUMARU[*205] (Triplett-Zustände) abgebildet und diskutiert worden.

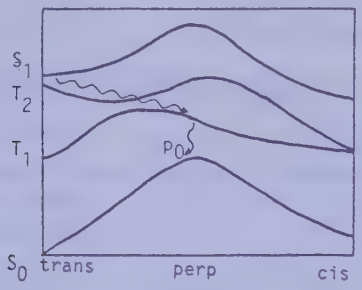


Abb. 4.3: Potentialenergie-Diagramm der Naphthyl-phenyl-ethene (schematisch)

Die ISC-Quantenausbeuten von Naphthalin[*118a-c] (Φ_{ISC}=0.40 bis 0.82) sind gegenüber Stilben[*9d] (Φ_{ISC}=0.01) deutlich erhöht.

Neuere Untersuchungen von SALTIEL und EAKER[*115] bzw. KRYSANOV und ALFIMOV[*116] haben jedoch gezeigt, daß trotzdem beim 1-(2'Naphthyl)-2-phenyl-ethen Isomerisierung nach dem Singulett-Mechanismus nicht auszuschließen ist.

Die Naphthyl-Derivate liegen in Lösung als Mischung von Konformeren[*113] vor.

Es wird vermutet, daß die Photochemie dieser Verbindungen u.a. von der selektiven Anregung[*113e] der Rotameren mitbestimmt wird, da sich die S_1-Lebensdauer als abhängig von der Viskosität erwies.

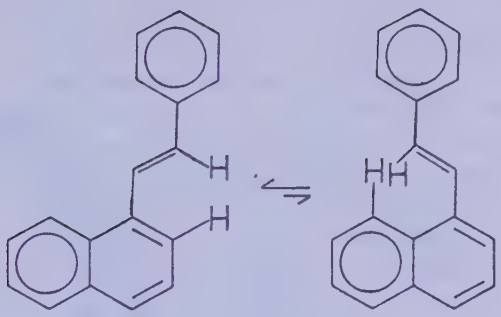


Abb. 4.4: Rotamere des1-(1'Naphthyl)-2-phenyl-ethen

4.1.3 Verbindungen mit höher kondensierten Ringen

Kinetisch untersucht wurden u.a. Phenanthren-, Pyren- und Anthracen-Derivate[*21a]. Wie die Naphthyl-Verbindungen sind diese durch hohe Fluoreszenzquantenausbeuten gekennzeichnet, die Isomerisierung erfolgt nur bei den Phenanthrenyl-phenyl-ethenen effektiv.
Die Quantenausbeuten der Dehydrocyclisierung sind bei den zuletzt genannten Verbindungen recht hoch ($\phi_{cycl.}$=0.08 bis 0.22).
Isomerisierung erfolgt nach dem Triplett-Mechanismus, polare Lösungsmittel fördern die Isomerisierung über den Singulett-Weg.

4.1.4 1-(1'Naphthyl)-2-phenyl-ethen (1N-Ph)

Zum Vergleich wurde die Quantenausbeute der trans-cis-Isomerisierung des 1N-Ph experimentell bestimmt.

ϕ_1 = 0.16 (±0.01) (n-Heptan/O_2, ε'_A=21176, 25°C)

Das Ergebnis stimmt mit Literaturdaten von KOVALENKO et.al.[*20] (ϕ_1=0.15, n-Hexan/O_2, 20°C) und FISCHER et.al.[*10h] (ϕ_1=0.15, Methylcyclohexan/N_2, 25°C) überein.

Eine Bestimmung der Quantenausbeuten ϕ_2 und ϕ_3 war nicht möglich, da

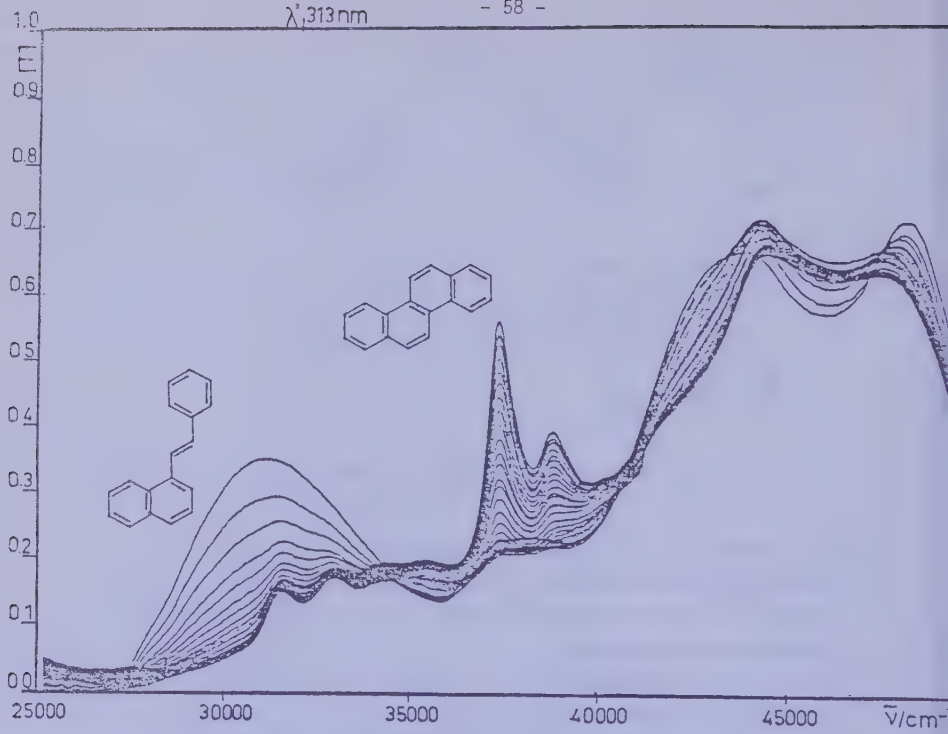


Abb. 4.5: Reaktionsspektrum des 1N-Ph, n-Heptan/O_2, 25°C

unter den gewählten Reaktionsbedingungen größere Mengen von Dihydrochrysen (vgl. Abb.4.5:$\tilde{\nu}$<28000cm^{-1}) nicht spontan zu Chrysen umgesetzt wurden.

Ließ man bestrahlte Lösungen in der Dunkelheit stehen, so wurde die Konzentration an Benzo(c)-4a,4b-dihydro-phenanthren (Dihydrochrysen) langsam zu Chrysen oxydiert bzw. durch thermische Ringöffnung (Halbwertszeit: 3.57 h[*149]) cis-1N-Ph zurückgebildet.

Die Widersprüchlichkeit der von verschiedenen Autoren mitgeteilten Quantenausbeuten (Tabelle 4.2) dürfte im besonderen auf den unterschiedlichen kinetischen Bestimmungsmethoden beruhen.

4.2 Aza-Verbindungen

Substitution von ein oder zwei Phenylringen des Stilbens durch Pyridin führt zu charakteristischen Änderungen der Photoreaktivität:

a) Förderung strahlungsloser Desaktivierungsprozesse über die n,π^*-Zustände,
b) geringe S_1-Lebensdauer und geringe Fluoreszenzquantenausbeuten ϕ_f bei 2Py- und 4Py-Derivaten,
c) polare Lösungsmittel erniedrigen IC und ISC,
d) ISC von $S_1(\pi,\pi^*)$ nach $T_i(n,\pi^*)$ bei 2Py- und 4Py-Ethenen schnell, aber keine Konkurrenz zur Isomerisierung über den Singulett-Mechanismus ($S_1 \longrightarrow P_0$),
e) 3Py-Derivate entsprechen in ihrer Reaktivität den aromatischen Stammverbindungen.

Im Gegensatz zum Pyridin[*206] liegt der Singulett-(n,π^*)Zustand in den Pyridyl-phenyl- und Di-pyridyl-ethenen knapp über dem π,π^*-Zustand, die Triplett-(n,π^*)Zustände sind dicht benachbart[*123].

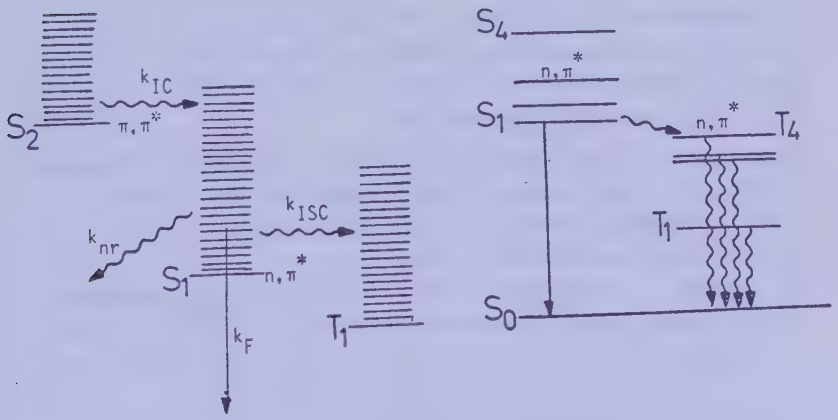


Abb. 4.6: (a) Desaktivierung der Singulett(π,π^*)-Zustände, Pyridin; (b) Dipyridyl-ethene

Substitution durch höher kondensierte Aromaten (Naphthyl-[*144], Phenanthryl-[*148], Chinolyl-[*140]) erhöht die ISC-Quantenausbeuten, der Triplett-Mechanismus oder gemischte Singulett-Triplett-Mechanismen der Photoisomerisierung werden diskutiert.

4.2.1 n,π^*-Zustände der Aza-Derivate

Eine Zusammenstellung der spektroskopischen und photophysikalischen Eigenschaften der Stickstoff-Heteroaromaten wurde von EL-SAYED[*119] und ROSS[*120] gegeben.

Im Gegensatz zu Pyridin hat der erste angeregte Singulett-Zustand des Chinolin π,π^*-Charakter.

Während dieses durch strahlungslose Übergänge im Singulett-System ausgezeichnet ist, wird der S_1-Zustand des Chinolin im besonderen durch ISC (1000mal schneller als Naphthalin !) desaktiviert.

Weitere Charakteristika sind geringere Fluoreszenzlebensdauer und höhere Phosphoreszenzquantenausbeute, S_1-S_0-IC ist etwa doppelt so schnell als in Kohlenwasserstoffen[*122] infolge von Spin-Bahn-Kopplung mit dem dicht benachbarten $S_2(n,\pi^*)$-Zustand.

Von den Cyclisierungsprodukten der Dipyridyl-ethenen zeigt das 1,10-Diazaphenanthren (1,10-Phenanthrolin) eine Besonderheit. Durch den Ringschluß wird der erste angeregte n,π^*-Zustand unter den $S_2(\pi,\pi^*)$-Zustand geschoben, die exakte Lage ist strittig[*121]; die Verbindung zeigt keine Phosphoreszenz.

Für die untersuchten Chinolyl-pyridyl-ethene und ihre Cyclisierungsprodukte, die Benzo(c)phenanthroline liegen weder detaillierte quantenchemische Berechnungen noch spektroskopische und photophysikalische Messungen vor.

Es wird noch zu zeigen sein, daß hierdurch auch die photokinetische Deutung der Resultate in dieser Arbeit beeinträchtigt wird.

4.2.2 Photokinetische Untersuchungen

Für Monoaza- und Diaza-Analoga des Stilben, sowie benzoanellierte Derivate, liegen umfangreiche photokinetische Untersuchungen vor.

Verbindung	Φ_f	Φ_{tc}	Φ_{ct}	$\Phi_{cycl.}$	Methode+	Lit.
2Py-Ph		0.22	0.24	0.014	Hexan	*141
	0.0008	0.25			Hexan	*21i
3Py-Ph	0.075	0.56/2	0.22	0.081	Hexan	*21i,141
4Py-Ph	0.0016	0.37/9	0.34	0.015	Hexan	*21i,141
3'Ch-Ph	0.335	0.32	0.17		Benzol/N_2	*146
1N-2Py	0.045	0.42			Hexan,315nm	*21f,145
1N-3Py	0.43/8	0.24			Hexan,315nm	*21f,145
1N-4Py	0.055/7	0.56/8			Hexan,315nm	*21f,145
2N-2Py	0.065	0.267			Hexan,315nm	*21f,145
2N-3Py	0.51/.78	0.15			Hexan,315nm	*21f,145
2N-4Py	0.26	0.24			Hexan,315nm	*21f,145
9Phen-2Py	0.094	0.59	<0.1	0.09	Hexan/O_2	*148
		0.32	0.22		CH_3CN/O_2	*148
9Phen-3Py	0.42	0.23	<0.1	0.24	Hexan/O_2	*148
		0.26	0.22		CH_3CN/O_2	*148
9Phen-4Py	0.10	0.58	<0.1	0.05	Hexan/O_2	*148
		0.40	0.24		CH_3CN/O_2	*148
2Py-3Py		0.23	0.17	0.065/0.052	Hexan/O_2	*3b
		0.23			Benzol	*22d
3Py-3Py		0.48	0.084	0.16/0.01	Hexan/O_2	*3b
	0.04	0.08		0.29	Benzol	*22d
4Py-3Py		0.092	0.37	0.12	Hexan/O_2	*3b
2Py-2Py		0.04	0.058	0.079	Hexan/O_2	*3b
		0.01			Benzol	*22d
4Py-2Py		0.13	0.12	0.16	Hexan/O_2	*3b
4Py-4Py		0.03	0.31	0.68	Hexan/O_2	*3b
	0.0004	0.003			Benzol	*22d

Tabelle 4.3: Photokinetische Daten von ausgewählten Monoaza- und Diaza-ethenen, Ph=Phenyl-, N=Naphthyl-, Phen=Phenanthryl-, Py=Pyridyl-, Ch=Chinolyl-, λ'=313nm.
Sind zwei verschiedene Quantenausbeuten angegeben, so existieren zwei Rotamere bzw. es werden zwei isomere Cyclisierungsprodukte gebildet.
+ direkte Isomerisierung in O_2-haltigen Lösungsmitteln.

4.2.3 1-(4'Chinolyl)-2-phenyl-ethen (4'Ch-Ph)

Das Reaktionsspektrum wurde bereits mit Abbildung 2.1 gezeigt, die Quantenausbeute der trans→cis-Photoisomerisierung (λ'=313nm) ist:

$$\Phi_1 = 0.26\ (\pm 0.01) \qquad (n\text{-Heptan},\ \varepsilon'_A = 19240,\ 25°C)$$

Mitgeteilt wurden bereits das Elektronenanregungsspektrum des trans-Ethen[*4] (ε_A=20200, $\tilde{\nu}$=31200cm^{-1}) und des Cyclisierungsprodukts Benzo(i)-phenanthridin[*6b,f] (ε_C=102600, $\tilde{\nu}$=37600cm^{-1}), das in einer Ausbeute von 25% (Benzol, F.181-182°C)[*6f] gebildet wird.

Eine vollständige kinetische Analyse der Photofolgereaktion war nicht möglich, da sich die Extinktionskoeffizienten der Komponenten A und C um den Faktor 5 unterscheiden, das cis-Ethen nicht isolierbar war und Benzo(i)phenanthridin zu Photolyse und Photoaddition[*6f] von Lösungsmittelmolekülen (Radikalen) neigt.

Die Isomerisierungs- und Cyclisierungsreaktion erfolgt schnell, die Quantenausbeute Φ_1 ist gegenüber dem isomeren 1N-Ph (Φ_1=0.16) deutlich erhöht und ergänzt den Wert des entsprechenden 3'-Chinolyl-Derivats (Φ_1=0.32)[*146].

Angegeben wurde die Geschwindigkeitskonstante der thermischen Ringöffnung des Dihydro-Phenanthridin: $k_{25°C}=1.33\cdot10^{-3}$ s^{-1} (E_a = 30.5 kJ mol^{-1})[*6i].

Die Photochemie wird durch den Triplett-Mechanismus (<5% Singulett-Beteiligung bei 1-(4'Chinolyl)-2-(4'nitro-phenyl)-ethen)[*140] der Photoisomerisierung bestimmt, wie u.a. Löschexperimente mit Azulen und Sauerstoff[*146] (1-(3'Chinolyl)-2-phenyl-ethen) aufzeigten.
Es wird Erhöhung der ISC-Quantenausbeuten durch n,π^*-/π,π^*-Wechselwirkung vermutet, obwohl die Elektronenanregungs- und Fluoreszenzspektren keinen Hinweis auf tiefliegende n,π^*-Zustände liefern.

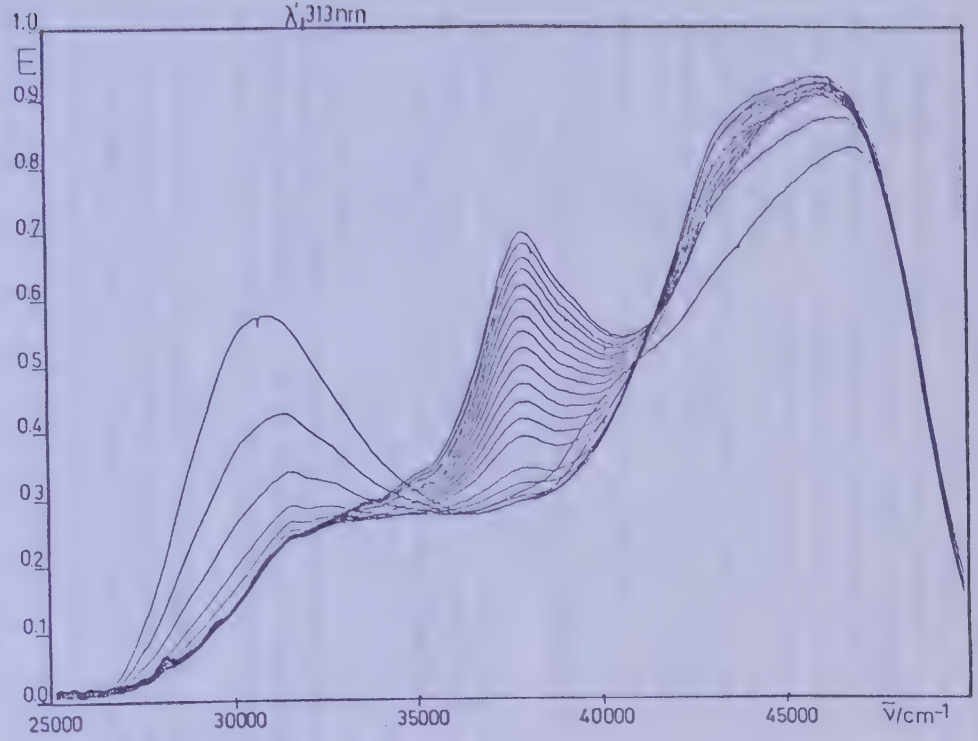


Abb. 4.7: Reaktionsspektrum 1-(4´Chinolyl)-2-(3´pyridyl)-ethen (Methanol/O_2)
λ´=313nm; 25°C

4.2.4 1-(4´Chinolyl)-2-(X´pyridyl)-ethene (4´Ch-X´Py)

Die Verbindungen 4´Ch-2´Py, 4´Ch-3´Py und 4´Ch-4´Py wurden in n-Heptan und Methanol bestrahlt.

a) n-Heptan	ϕ_1	$\pm\Delta\phi_1$	ϕ_2	$\pm\Delta\phi_2$	ε'_A	ε'_B
4´Ch-2´Py	0.08	(0.01)	0.13	(0.01)	19236	2205
4´Ch-3´Py	0.14	(0.02)	0.039	(0.01)	16972	6967
4´Ch-4´Py	0.10	(0.01)	0.005	(0.001)	15551	8683
b) Methanol	ϕ_1	$\pm\Delta\phi_1$	ϕ_2	$\pm\Delta\phi_2$	ε'_A	ε'_B
4´Ch-2´Py	0.11	(0.02)	n.b.	----	20155	n.b.
4´Ch-3´Py	0.35	(0.02)	n.b.	----	16390	n.b.
4´Ch-4´Py	0.14	(0.02)	n.b.	----	17609	n.b.

Tabelle 4.4: Quantenausbeuten der trans→cis-/cis→trans-Isomerisierung; n.b.: nicht bestimmbar

Die Einstrahlungswellenlänge war λ'=313nm, die Temperatur betrug 25°C.

Bei den Bestrahlungen in n-Heptan wird effektive Dehydrocyclisierung beobachtet (Abschnitt 5 und 7), die Quantenausbeuten ähneln denen des 1-(1´Naphthyl)-2-phenyl-ethen (ϕ_1=0.15, ϕ_2=0.04[*10h]).

In Methanol ist eine deutliche Steigerung der trans→cis-Isomerisierungsquantenausbeuten ϕ_1 zu beobachten (1N-Ph/CH_3CN ϕ_1=0.28[*21a]). Die Dehydrocyclisierungsreaktion ist bei 2´Py- und 4´Py-Derivaten extrem verlangsamt und erfolgt auch bei 3´Py-Verbindungen nicht quantitativ.

Da die cis-Verbindungen nicht isolierbar waren, die Berechnung von ε'_B jedoch hohe Umsätze bzw. Isolierbarkeit der Cyclisierungsprodukte voraussetzt, war eine Bestimmung von ϕ_2 (Methanol) nicht möglich.

4.2.5 Isomerisierung in n-Bromhexan/n-Heptan

1-(4'Chinolyl)-2-(X'pyridyl)-ethene isomerisieren in aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit sehr kleinen Quantenausbeuten.

Die Zunahme der Isomerisierungsgeschwindigkeit in Methanol, im besonderen des 3'Py-Derivats, wird bei verwandten Verbindungen[*21a] der Aufhebung der (π,π^*)-(n,π^*)-Kopplung, der Einwirkung auf die Potentialkurven und einem induzierten ISC in polaren Lösungsmitteln zugeschrieben.

Verminderung der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_f von 0.69 (n-Hexan/N_2)[*18] auf 0.25 (CH_3CN/N_2) bei gleichzeitiger Steigerung der trans→cis-Isomerisierungsquantenausbeute von 0.16 auf 0.28[*21a] wurde beim 1-(1'Naphthyl)-2-phenyl-ethen beobachtet.

Vergleichende Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln (Tabelle 4.2 und 4.3) sind rar und nicht eindeutig.

Zur Bestimmung des Primärprozesses der Photoisomerisierung bot sich eine Untersuchung in einem Schweratom-Lösungsmittel an.

Eine kleinere Isomerisierungsgeschwindigkeit bei diesem Störexperiment gegenüber n-Heptan sollte die Bevorzugung des Singulett-Mechanismus, eine höhere Quantenausbeute Φ_1 die des Triplett-Mechanismus erweisen.

Vergleichbare Experimente wurden mit Stilben[*133], Phenyl-pyridyl-[*130,145] bzw. Di-pyridyl-ethenen[*135,136,203] durchgeführt.

Im besonderen ist auf die Arbeit von GUTIERREZ[*203] hinzuweisen, der mit aliphatischen Chloralkanen keine Fluoreszenzlöschung, mit aliphatischen und aromatischen Bromverbindungen höhere Isomerisierungsquantenausbeuten fand.

Signifikante mechanistische Effekte wurden nur mit aromatischen Brom-Derivaten/CH_3CN festgestellt, es wird Wechselwirkung zwichen dem Schweratomstörer und einem Ethen-Lösungsmittel-Exciplex[*135] vermutet.

Steigerung der ISC-Quantenausbeuten und der Triplett-Reaktion bei Anwesenheit von Bromalkanen wird einer losen S_1(trans)-Quencher-Bindung zugeschrieben.

Das hier eingesetzte n-Bromhexan (Durchlassigkeit bei 313nm 93% (10%ige Lösung in n-Heptan)) absorbiert bei Wellenlangen <265nm vollständig, es ließ sich daher nur die trans→cis-Isomerisierung kinetisch auswerten.

Es wurden die folgenden Quantenausbeuten bestimmt, die Daten von 1N-Ph und 4´Ch-Ph sind zum Vergleich ebenfalls verzeichnet:

$c_Q/10^{-2}$ mol l^{-1}	1N-Ph	4´Ch-Ph	4´Ch-2´Py	4´Ch-3´Py	4´Ch-4´Py
0.000	0.16	0.26	0.08	0.14	0.10
0.887	0.17	0.26	0.09	0.14	0.10
1.773	0.18	0.25	0.09	0.14	0.10
3.547	0.18	0.26	0.10	0.14	0.11
7.093	0.18	0.28	0.11	0.15	0.12
8.867	0.18	0.28	0.11	0.15	0.13
17.734	0.18	0.28	0.12	0.16	0.16

Tabelle 4.5: Quantenausbeuten der trans-cis-Isomerisierung in n-Bromhexan/n-Heptan; c_QQuencherkonzentration
Fehler: $\pm\Delta\phi_1$=0.01 bzw. 0.02 (für $c_Q > 3.547 \cdot 10^{-2}$mol l^{-1})

Aus Tabelle 4.5 ist zu ersehen, daß die beobachteten Schweratomeffekte mit Ausnahme der 2´Py- und 4´Py-Ethene außerordentlich gering sind. In allen Fällen wird eine schwache Steigerung von ϕ_1 gefunden, der hohe Wert von ϕ_1=0.35 (Methanol) des 3´Py-Derivats wird jedoch nicht erreicht.

Die Meßergebnisse sind mit der vorwiegenden Isomerisierung der untersuchten 1,2-Diarylethene über den Triplett-Mechanismus vereinbar.

Die geringen Quantenausbeuten der Isomerisierung in n-Heptan sprechen für schnelle thermische Desaktivierung des S_1-Zustandes über den dicht benachbarten T_2-Zustand (Abb. 4.3), der im Fall der Chinolyl-pyridyl-ethene n,π*-Charakter haben dürfte.

Dehydrocyclisierung ist auch in n-Heptan/n-Bromhexan ein effektiver Prozeß (vgl. Abschnitt 5).
n-Bromhexan erwies sich bei kleinen Konzentrationen als photoinert, bei hohen Konzentrationen wurde Trübung der Lösungen und Abscheidung von Cyclisierungsprodukten beobachtet.

4.3 Mechanismen der Photoisomerisierung

4.3.1 Photophysikalische- und photochemische Konkukurrenzreaktionen

Grundlage der Betrachtung sind die folgenden Desaktivierungsprozesse bei direkter Anregung in den S_1-Zustand, angenommen wird allein Singulett-Löschung (vgl. Abb. 4.8, 4.9, 4.10 und 4.11):

direkte Anregung I_A		$S_0 \xrightarrow{h\nu} S_1$
Fluoreszenz	k_1	$S_1 \longrightarrow S_0 + h\nu$
internal conversion	k_2	$S_1 \longrightarrow S_0$
intersystem crossing	k_3	$S_1 \longrightarrow T_1$
intersystem crossing	k_4	$T_1 \longrightarrow S_0$
Phosphoreszenz	k_5	$T_1 \longrightarrow S_0 + h\nu$
Photoreaktion aus S_1	k_6	$S_1 \longrightarrow R$
Photoreaktion aus T_1	k_7	$T_1 \longrightarrow R$
S_1-Quenching	k_8	$S_1 + Q \longrightarrow X$
induziertes ISC	k_9	$X \longrightarrow T_1 + Q$
Zerfall von X	k_{10}	$X \longrightarrow S_0 + Q$
induziertes ISC	k_{11}	$S_1 + Q \longrightarrow T_1$

X kann dabei die Bildung eines charge-transfer-Komplexes (Abb. 4.12), oder eine lose Bindung zwischen angeregtem trans* und Quencher bzw. (trans-Q)* symbolisieren.

Ist Q im besonderen ein Schweratom-Löscher (anorganisches Anion[*130], Xenon, n-Bromhexan, Brombenzol, etc.[*135,136,203]) so spricht man vom sogenannten "externen Schweratom-Effekt".

Nach BIRKS[*12c], COLLINS[*126] bzw. MORRISON und MILLER[*127] ist die trans→cis-Isomerisierungs-Quantenausbeute Φ_{tc} bzw. Φ_1 gegeben zu:

$$\Phi_1 \equiv \Phi_R = \Phi_S + \Phi_{ISC} \cdot \Phi_T \qquad (4.1)$$

Die Quantenausbeute der Triplett-Reaktion Φ_T ist immer unabhängig von der Quencher-Konzentration:

$$\Phi_T = \frac{k_7}{k_4 + k_5 + k_7} \qquad (4.2)$$

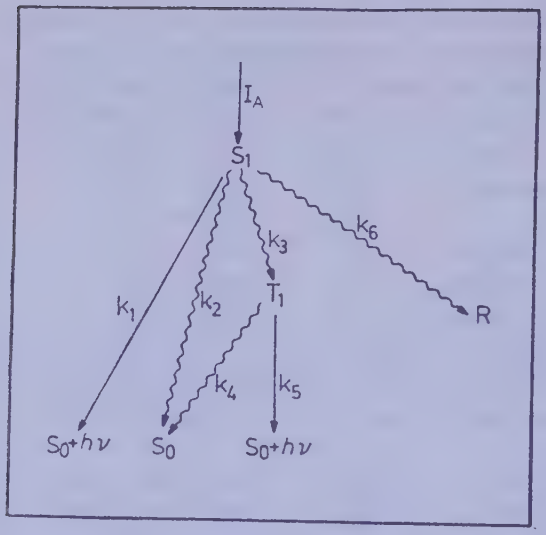


Abb. 4.8: Singulett-Mechanismus

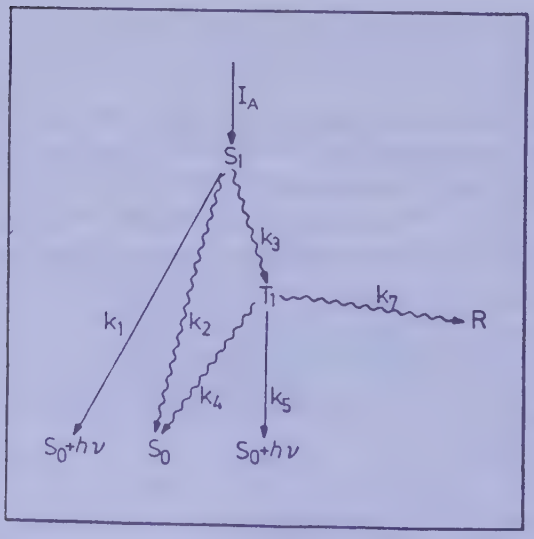


Abb. 4.9: Triplett-Mechanismus

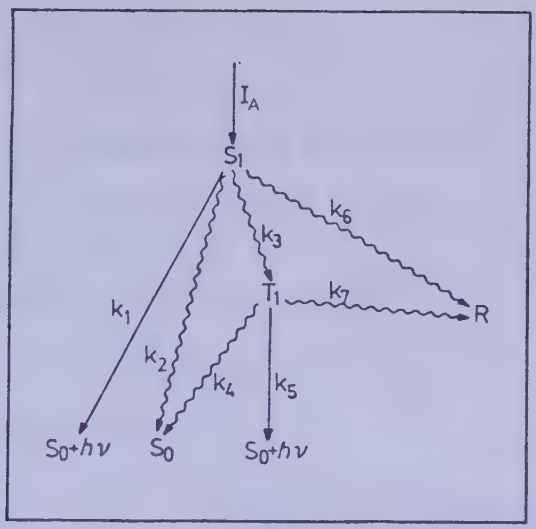


Abb. 4.10: Singulett-Triplett-Mechanismus

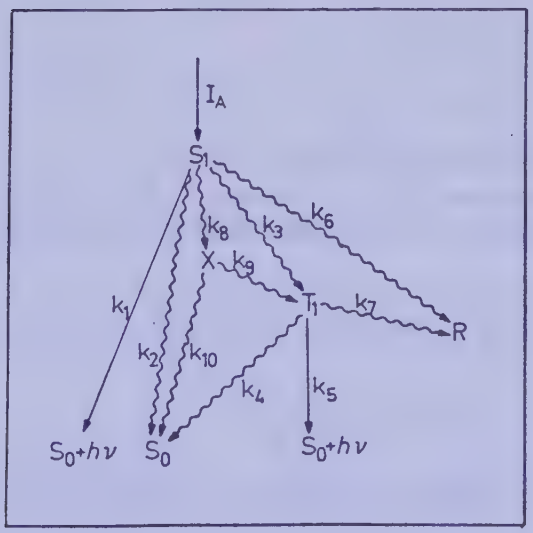


Abb. 4.11: Gestörter Singulett-Triplett-Mechanismus

Die Quantenausbeuten Φ_S (Singulett-Reaktion) und Φ_{ISC} (intersystem crossing) hängen von der Art des Mechanismus bzw. der Löscher-Konzentration (c_Q) ab.

4.3.2 Singulett-Mechanismus

Der S-Mechanismus (Abb.4.8) ist durch die Quantenausbeuten

$$(4.3)\quad \Phi_S = k_6/(k_1+k_2+k_3+k_6)$$

$$(4.4)\quad \Phi_{ISC} = k_3/(k_1+k_2+k_3+k_6)$$

$$(4.5)\quad \Phi_T = 0 \quad (\text{mit } k_7=0)$$

$$(4.6)\quad \Phi_R = \Phi_S$$

gekennzeichnet.

4.3.3 Triplett-Mechanismus

Für den T-Mechanismus (Abb.4.9) findet man:

$$(4.7)\quad \Phi_S = 0 \quad (\text{mit } k_6=0)$$

$$(4.8)\quad \Phi_{ISC} = k_3/(k_1+k_2+k_3)$$

$$(4.9)\quad \Phi_R = \Phi_{ISC}\,\Phi_T$$

4.3.4 Singulett-/Triplett-Mechanismus

Für den S-/T-Mechanismus ($k_6\neq 0$, $k_7\neq 0$) gelten die Gleichungen (4.1), (4.2), (4.3) und (4.4), das Termschema ist in Abb. 4.10 dargestellt.

4.3.5 Gestörter Singulett-/Triplett-Mechanismus

Bei Anwesenheit einer Löschsubstanz (Quencher-Konzentration c_Q) gilt:

$$(4.10)\quad \Phi_S^Q = k_6/(k_1+k_2+k_3+k_6+k_8(c_Q))$$

$$(4.11)\quad \Phi_{ISC}^Q = (k_3+(k_8(c_Q)+k_9)/(k_9+k_{10}))/(k_1+k_2+k_3+k_6+k_8(c_Q))$$

$$(4.12)\quad \Phi_R^Q = \Phi_S^Q + \Phi_{ISC}^Q \cdot \Phi_T$$

Der Mechanismus ist schematisch in Abb. 4.11 dargestellt, wird ein "Komplex" X nicht gebildet, kann man nach BIRKS[*12c] eine Störung P unter Verwendung von Abb. 4.10 auch darstellen als:

$$(4.13)\quad k_3^Q = k_3 + P \cdot k_S \quad \text{mit } k_S = k_1+k_2+k_3+k_6$$

Unter Verwendung von (4.1) und (4.12) folgt:

$$(4.14)\quad \Phi_R^Q = \frac{\Phi_R + P \cdot \Phi_T}{1 + P}$$

Mit Gleichung (4.1) erhält man:

$$(4.15)\quad \Phi_R - \Phi_R^Q = \frac{P}{1+P} (\Phi_R - \Phi_T (1 - \Phi_{ISC}))$$

Aus (4.15) folgen die Regeln:

S-Mechanismus:	$\Phi_R > \Phi_R^Q$	und	$\Phi_{ISC} \leq 0.5$
T-Mechanismus:	$\Phi_R < \Phi_R^Q$	und	$\Phi_{ISC} > 0.5$

Die Methode wurde von MORRISON und MILLER[*127] weiterentwickelt.

Für die sogenannte Quench-Rate Q bzw. die Produkt-Bildung E (enhancement) gilt:

$$(4.16)\quad Q = 1 - \frac{\Phi_R^Q}{\Phi_R} = -E$$

bzw.

$$(4.17)\quad \frac{1}{Q} = \frac{\Phi_R}{\Phi_R - \Phi_T} \left(1 + \frac{1}{{}^1\tau \; k_{11} \; (c_Q)}\right) \qquad \text{mit } {}^1\tau = 1/k_S$$

Gutierrez,Whitten (1976)

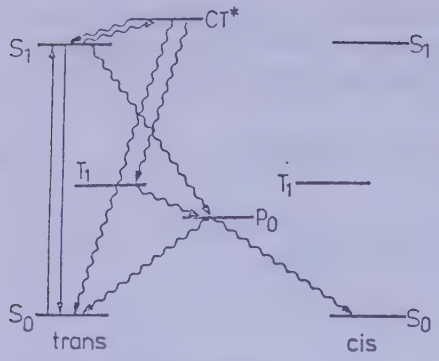


Abb. 4.12:
CT-Mechanismus *136 der quartären N,N-Dimethyl-dipyridyl-ethenyl-fluoroborate in Anwesenheit aromatischer Brom-Verbindungen

Gutierrez,Whitten (1976)

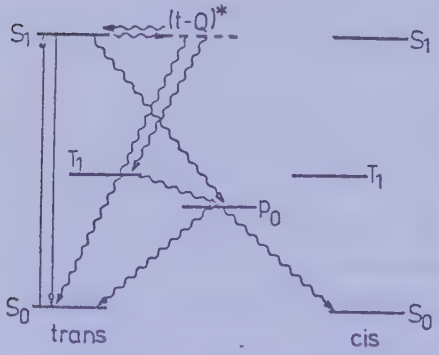


Abb. 4.13:
Isomerisierung in Anwesenheit aliphatischer Schweratom-Quencher *203,136

Bartocci,Mazzucato,Bortolus (1976/77)

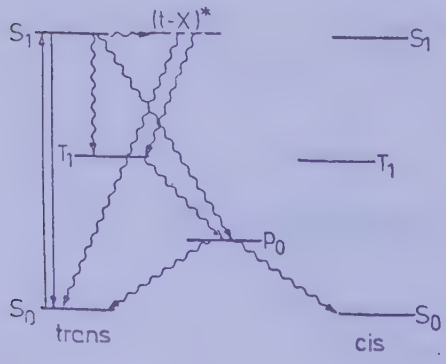


Abb. 4.14:
Isomerisierung quartärer Pyridyl-phenyl-/Dipyridyl-ethenyl-hydrogenhalogenide (X^- = Cl^-, Br^-, J^-) *21f,145

Es gelten jetzt die Regeln:

S-Mechanismus:	$Q > 0$
T-Mechanismus:	$Q < 0$

Ist die ISC-Quantenausbeute bekannt, können die Diagramme der Abb.4.15 gezeichnet werden, die die Gebiete ausweisen, in denen die betrachete Photoreaktion bevorzugt nach dem S-Mechanismus, dem T-Mechanismus oder dem S-/T-Mechanismus abläuft.

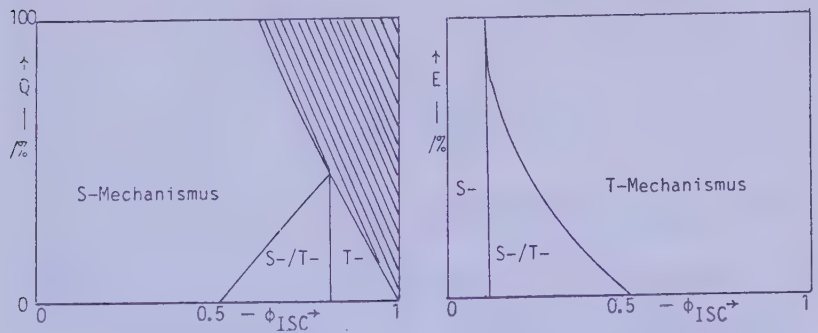


Abb. 4.15: (a) Quench-Diagramm, (b) Enhancement-Diagramm

Ist ϕ_{ISC} bzw. ϕ_{ISC}^{Q} n i c h t bekannt, so ist eine Analyse nur mit Hilfe von STERN-VOLMER-Diagrammen und Gleichung (4.15) möglich.

4.3.6 STERN-VOLMER-Beziehungen

Die Methode wurde allgemein von LAMOLA und TURRO[*124] behandelt, die kinetischen Gleichungen für eine Vielzahl von Mechanismen wurden von WAGNER[*125] angegeben.

Spezielle Lösch-Mechanismen der Pyridyl-phenyl- bzw. Di-pyridyl-ethene sind in den Abbildungen 4.12, 4.13 und 4.14 dargestellt.

Unter der Annahme, daß Fluoreszenz und Photoreaktion proportional gelöscht werden, erhält man für den S-Mechanismus l i n e a r e STERN-VOLMER-Diagramme.
Angenommen wird induziertes ISC (k_{11}) in den Triplett-Zustand.

$$(4.18a) \quad \phi_R/\phi_R^Q = \phi_f/\phi_f^Q = 1 + K_Q\,(c_Q)$$

$$(4.18b) \quad K_Q = k_{11}/(k_1+k_2+k_3+k_6) = k_{11}\,{}^1\tau$$

Für den T-Mechanismus erhält man:

$$(4.19a) \quad \phi_f/\phi_f^Q = 1 + K_Q\,(c_Q)$$

$$(4.19b) \quad \phi_R/\phi_R^Q = \frac{1 + K_Q\,(c_Q)}{1 + (\phi_{lim}^Q/\phi_R)\,K_Q\,(c_Q)} \qquad \text{mit } \phi_{lim}^Q = \phi_T$$

$$(4.19c) \quad K_Q = k_{11}/(k_1+k_2+k_3) = k_{11}\,{}^1\tau \qquad \text{mit } k_6=0$$

Der S-/T-Mechanismus und der gestörte S-/T-Mechanismus ergeben identische Gleichungen. Der Fall $c_X \neq 0$ wurde von BARTOCCI, MAZZUCATO und BORTOLUS[*145], FAVARO[*129], BARTOCCI und FAVARO[*130], ALOISI, MAZZUCATO, BIRKS und MINUTI[*114], sowie GUTIERREZ und WHITTEN[*136] behandelt.
Die grundlegenden Gleichungen ändern sich nicht, wenn man $c_X=0$ und $k_{11}\neq 0$ annimmt.

Mit $k_6\neq 0$, $k_7\neq 0$ und $c_X=0$ folgt:

$$(4.20) \quad \boxed{\frac{\phi_R}{\phi_R^Q} = \frac{1 + K_Q\,(c_Q)}{1 + (\phi_{lim}^Q/\phi_R)\,K_Q\,(c_Q)}}$$

$$(4.21a) \quad K_Q = k_{11}/(k_1+k_2+k_3+k_6)$$

$$(4.21b) \quad \phi_{lim}^Q = \lim_{(c_Q)\to\infty} (\phi_{ISC}^Q\,\phi_T)$$

Gleichung (4.20) kann bei Kenntnis von K_Q aus Fluoreszenzlösch-Versuchen und der Reaktionsquantenausbeuten direkt oder durch nicht-lineare Regression*92 zur Bestimmung von K_Q und ϕ^Q_{lim} ausgewertet werden.

Äquivalent zu (4.20) wurde auch eine linearisierte Form angegeben*136:

$$(4.22) \qquad \phi^Q_{ind.} = \phi^Q_R - \phi^0 = \phi^Q_R - \frac{\phi_R}{1 + K_Q\,(c_Q)}$$

Damit ist eine Berechnung der Schweratom-induzierten trans-cis-Isomerisierung $\phi^Q_{ind.}$ möglich, wobei ϕ^0 den Anteil an der Gesamt-Reaktionsquantenausbeute repräsentiert, der den Triplett-Zustand ohne Wechselwirkung mit dem Quencher erreicht.

STERN-VOLMER-Diagramme nach (4.20) sind in Abhängigkeit von K_Q und ϕ^Q_{lim} mehr oder weniger gekrümmt.
Die in der Literatur beschriebenen Löschexperimente wurden in wasserreichen Gemischen oder stark polaren Lösungsmitteln durchgeführt.
Nach WAGNER*128a bzw. KEARNS und CASE*128b kann nämlich ein effektiver induzierter ISC-Prozeß von $S_1(\pi,\pi^*)$-in $T(n,\pi^*)$-Zustände durch ä u ß e r e n Schweratomeffekt nicht erwartet werden.
Ursache ist nach EL-SAYED*119a,b die bereits sehr hohe ISC-Rate in Aza-Aromaten.

4.3.7 Löschexperimente

Tatsächlich wurde bei den 1-(4´Chinolyl)-2-(X´pyridyl)-ethenen in n-Heptan/n-Bromhexan nur ein geringfügiger externer Schweratomeffekt (vgl. Abschnitt 4.2.5) beobachtet.
Die Auswertung von Gleichung (4.20) und (4.22) wurde nach PEIL*92 vorgenommen. Grundlage waren die auf vier Kommastellen bestimmten Reaktionsquantenausbeuten ϕ^Q_R und $\phi_{R^Q_R}$, in Abb. 4.16 und 4.17 sind die ausgeglichenen Mittelwerte ϕ_R/ϕ^Q_R gegen die Konzentration c_Q aufgetragen.
Der absolute Fehler der Quantenausbeuten nimmt mit steigender Quencher-Konzentration zu ($\Delta\phi^Q_R = \pm 0.02$ für $c_Q > 3.547 \cdot 10^{-2}$ mol l^{-1}).

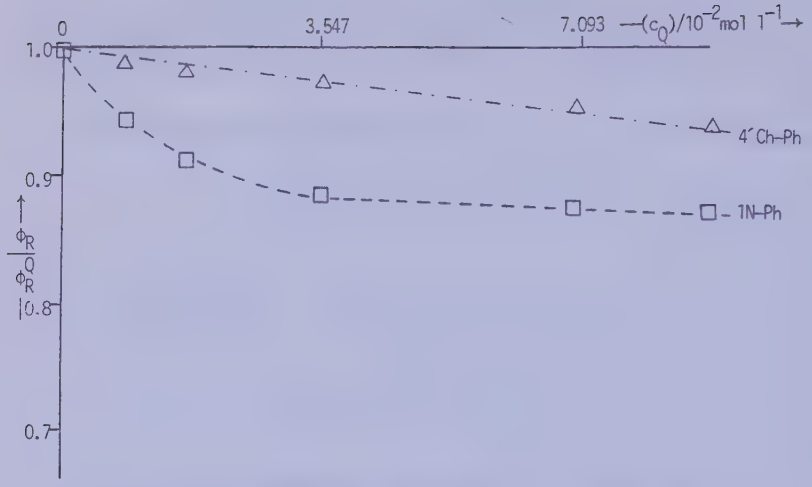


Abb. 4.16: STERN-VOLMER-Diagramm der trans→cis-Photoisomerisierung für 1-Naphthyl-2-phenyl- und 1-(4´Chinolyl)-2-phenyl-ethen

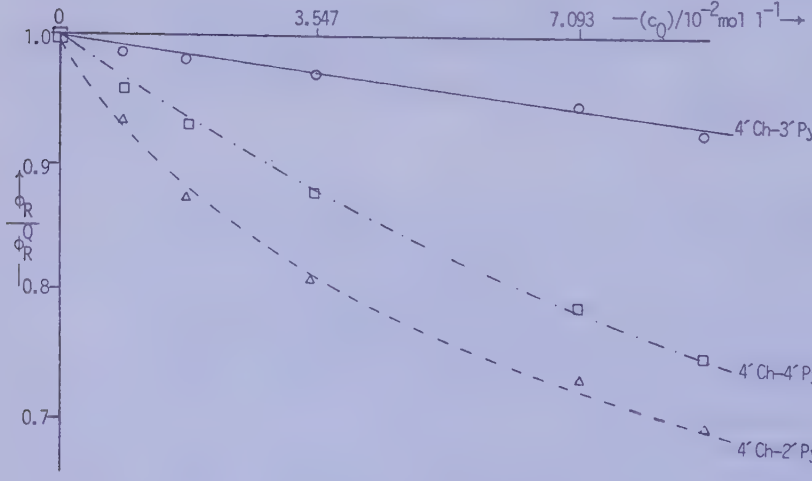


Abb. 4.17: STERN-VOLMER-Diagramm der trans→cis-Photoisomerisierung für die drei isomeren 1-(4´Chinolyl)-2-(X´pyridyl)-ethene

Das Ergebnis ist:

Verbindung	$\overline{\Phi_R}$	Φ^Q_{lim}	K_Q
1N-Ph	0.1598	0.1861	78.919
4´Ch-Ph	0.2570	0.9392	0.322
4´Ch-2´Py	0.0803	0.1377	13.043
4´Ch-3´Py	0.1390	0.5570	0.272
4´Ch-4´Py	0.0966	0.5024	0.961

Tabelle 4.6: Auswertung von Gleichung (4.20)

In Abb. 4.18 ist

$$(4.23) \quad \Phi^Q_{ind.}(\%) = \Phi^Q_{ind.}/\Phi_R \cdot 100\%$$

in Abhängigkeit von der n-Bromhexan-Konzentration c_Q dargestellt.

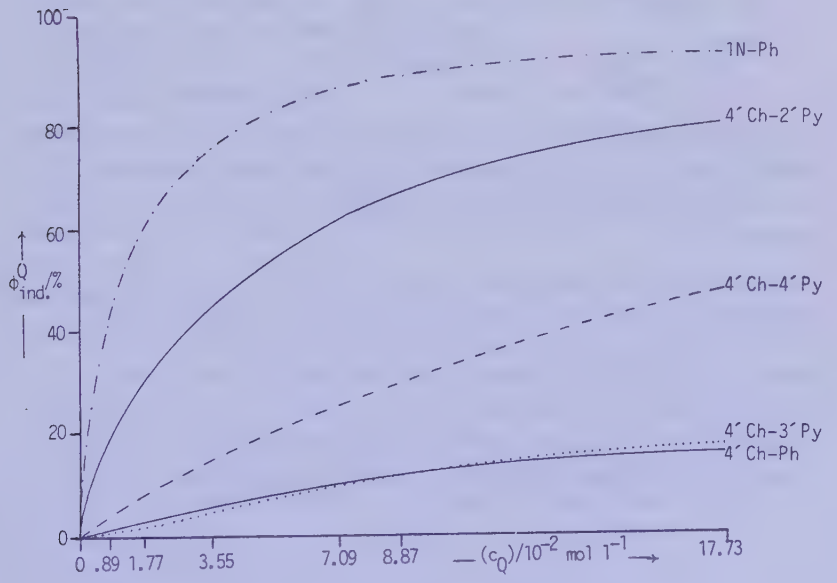
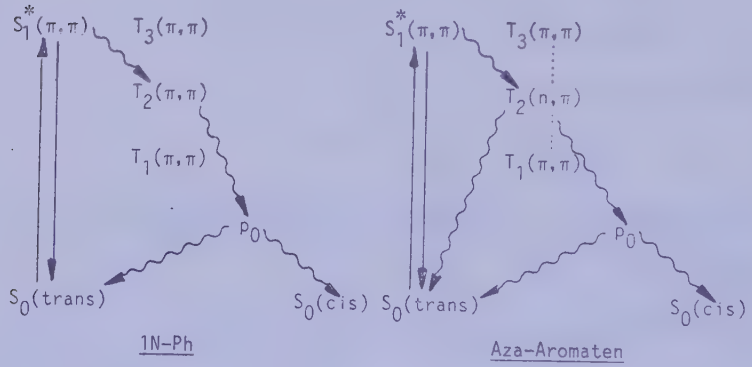


Abb. 4.18: n-Bromhexan induzierte Reaktionsquantenausbeute

Erwartungsgemäß wird Schweratom-induzierte Photoisomerisierung im besonderen bei Verbindungen mit geringer Grund-Reaktionsquantenausbeute ϕ_R (2´Py- und 4´Py-Derivat) bzw. hoher Fluoreszenzquantenausbeute (1N-Ph, ϕ_f=0.60[*18]) beobachtet.
Zum Ausdruck kommt auch der effektive $S_1(\pi,\pi^*) \rightarrow T_2(\pi,\pi^*)$-ISC-Prozeß bei 1N-Ph, während bei den Diaza-Derivaten in Abhängigkeit von der Stellung der Heteroatome starke $T(n,\pi^*)$-$T(\pi,\pi^*)$-Wechselwirkung und strahlungslose Desaktivierung nach S_0 vermutet werden darf.



Das einfache Modell (Abb. 4.10, 4.11, Gleichungen (4.20), (4.22)) berücksichtigt nicht die wahrscheinliche O_2-induzierte ISC-Rate und die bei hohen Quencher-Konzentrationen mögliche Löschung der Triplett-Zustände.

Durch die numerische Regression von (4.20) werden die Fehler der experimentellen Quantenausbeuten (im besonderen bei hohen Löscherkonzentrationen) so ausgeglichen, daß die b e r e c h n e t e n Konstanten K_Q und ϕ^Q_{lim} mit einem hohen Fehler behaftet sind.
Die Nichtlinearität der Kurven in Abb. 4.16 und 4.17 ist mit dem S-/T-Mechanismus vereinbar, wobei nach Abb. 4.18 der Triplett-Anteil an der trans→cis-Photoisomerisierung weitestgehend überwiegt.

4.4 Thermische Isomerisierung

Die Dunkelreaktion $S_0(cis) \longrightarrow p_3 \longrightarrow S_0(trans)$ der 1,2-Diarylethene und verwandter Verbindungen wurde zusammenfassend von CUNDALL[*170] bzw. KALINOWSKI und KESSLER[*171] behandelt.

Detaillierte Meßergebnisse liegen im besonderen für Stilben vor.

Die cis→trans-Isomerisierung erfolgt nur bei sehr hohen Temperaturen mit meßbarer Geschwindigkeit.

Verbindung	T/°C	Methode	E_a/kJ mol^{-1}	Lit.
Stilben	300-440	DTA	192.8	*173
Stilben	320-341		179.2	*172
Stilben		Pd-kat.	117.2	*173

Tabelle 4.7: Thermische Stilben-Isomerisierung

Im Gleichgewicht wurden 82-83% trans-Stilben gefunden, die thermische trans→cis-Isomerisierung (Gleichgewichtskonzentration 92-94% trans-Stilben) findet praktisch nicht statt.

Auch bei den entsprechenden Monoaza- und Diaza-Derivaten ist in Lösung die thermische Reaktion nicht feststellbar.

Die 1-(4'Chinolyl)-2-(X'pyridyl)-ethene zeigten bei Raumtemperatur in n-Heptan, n-Bromhexan/n-Heptan und Methanol keine Reaktion. Bei Temperaturen ≥50°C betrug die Extinktionsänderung weniger als 0.005 Extinktionseinheiten pro Stunde.

Eine kinetische Analyse der Dunkelreaktionen nach GUGGENHEIM, SWINBOURNE bzw. durch formale Integration (MAUSER[*36]) war infolge der kleinen Meßeffekte nicht möglich.

Die thermische Isomerisierung konnte bei der Bestimmung der kinetischen Daten der Photoreaktion vernachlässigt werden.

Eine Beschleunigung der Dunkelreaktion in unpolaren Lösungsmitteln wurde für quartäre 1-(4'(N-Ethyl)-chinolyl)-2-phenyl-ethenyl-Salze von GÜSTEN und SCHULTE-FROHLINDE[*174] mitgeteilt, kinetische Daten der Pyridyl-phenyl-ethene (E_a = 113.9 bis 162.8 kJ mol^{-1}) wurden von BORTOLUS und CAUZZO[*142] bestimmt. Halogen-induzierte thermische cis→trans-Isomerisierung wurde bei der Bestrahlung von Stilben/CH_3I von FISCHER[*133] beobachtet.

5 DEHYDROCYCLISIERUNG

5.1 Grundlagen

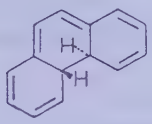
cis-1,2-Diarylethene bilden bei Bestrahlung gefärbte Produkte, die 4a,4b-Dihydrophenanthrene (DHP), die bei Anwesenheit von Oxydationsmitteln in einer schnellen Radikalreaktion zu Phenanthren-Derivaten dehydriert werden.*149

Eine gelbliche Färbung (wahrscheinlich Photooxydationsprodukte) wurde erstmals von CIAMICIAN und SILBER*150 bzw. LEWIS, MAGEL und LIPKIN*94 bei der Bestrahlung von cis-Stilben beobachtet.

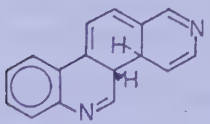
Phenanthren wurde von SMAKULA*152,153 sowie PARKER und SPOERRI*151 spektroskopisch nachgewiesen.

Die Struktur des DHP wurde von MOORE, MORGAN und STERMITZ*16a vorgeschlagen und war lange Zeit heftig umstritten.

Spätere experimentelle Ergebnisse zeigten jedoch auf, daß die Bildung von DHP streng den von WOODWARD und HOFFMANN*202 aufgestellten Regeln gehorcht.



4a,4b-Dihydrophenanthren



Benzo(c)(10a,10b)dihydro(2,8)-phenanthrolin

Die Struktur von DHP wird u.a. bestätigt durch:

a) Isolierung des (einzigen) stabilen DHP, Diethylstilbesterol, durch DOYLE*155,

b) Reaktionsmechanismus*149,

c) Analyse der Reaktionsprodukte*151,154,10h,10i,11,

d) Thermischer Ringschluß*169,

e) Absolut asymmetrische Synthese von Pentahelicen*160.

Experimentelle und theoretische Ergebnisse, insbesondere kinetische Daten der DHP, wurden vor kurzer Zeit von MUSZKAT[*149] zusammenfassend dargestellt.

5.2 Elektronenanregungsspektren

Da die DHP in der Regel nicht in Substanz isolierbar sind, beruhen die spektroskopischen Daten und die veröffentlichten Spektren auf Berechnungen.

4a,4b-Dihydrophenanthren absorbiert bei 450nm (ε=6750), 310nm (ε=22200), 297nm (ε=20700) und 237nm (ε=15200).

Die für die gelbliche Färbung verantwortliche schwache Absorption wird durch Benzo-Anellierung nach höheren Energien verschoben:

4a,4b-Dihydrophenanthren	450 nm (ε=6750)
4a,4b-Dihydrochrysen	424 nm (ε=8000)
Benzo(i)dihydrophenanthridin	437 nm (ε= ?)
Dihydro-3,4-benzophenanthren	422 nm (ε=11000)
Dihydro-picen	410 nm (ε=13000)

Fluoreszenz wurde nur bei 2-Naphthyl-Derivaten beobachtet.

5.3 Mechanismus der Photocyclisierung

Die kinetischen Gleichungen der photochemischen Dehydrocyclisierung der DHP zu Phenanthren-Abkömmlingen sind in Abb. 5.1 dargestellt.

Die Reaktion kann durch Entgasung der Lösungen, Oxydations-Inhibitoren oder Einstrahlung in die Absorptionsmaxima der DHP gehemmt werden.

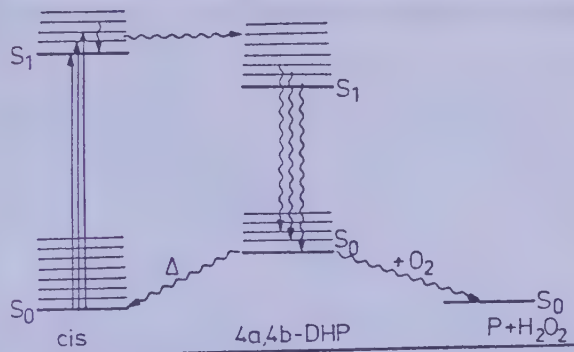
Die Reaktivität wird stark beeinflußt durch Substituenten-, Heteroatom-, Elektronenpaarabstoßungs- und sterische Effekte.

Insbesondere cyclisieren Verbindungen mit 4'-Amino-, Dimethylamino-, Methoxy-Substituenten (starke Elektronendonatoren) oder 4'-Cyano-, Nitro-, Acetyl-, Benzoyl-Gruppen (starke Elektronenakzeptoren) nicht.

Heteroatom-Substitution in den Phenylringen des Stilbens oder Heteroatomring-Anellierung ergibt von Fall zu Fall unterschiedliches Verhalten.

Als kritischer N-N-Abstand in cis-Dipyridyl-ethenen wird eine Distanz von 510pm angegeben[*23].

Cyclisierung der cis-Stilbene — Hammond (1964)



4a,4b-DHP-Oxidation — Muszkat (1969)

Start: $PH_2 + O_2 \xrightarrow{k_1} PH^{\cdot} + HO_2^{\cdot}$

Kette: $PH^{\cdot} + O_2 \xrightarrow{k_2} P + HO_2^{\cdot}$

$PH_2 + HO_2^{\cdot} \xrightarrow{k_3} PH^{\cdot} + H_2O_2$

Inhibition: $QH + HO_2^{\cdot} \xrightarrow{k_4} Q^{\cdot} + H_2O_2$

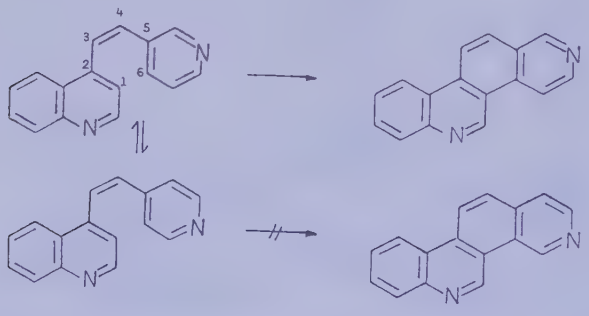
Abbruch: $2HO_2^{\cdot} \xrightarrow{k_5} H_2O_2 + O_2$

$$\dot{PH}_2 = -k_1[O_2][PH_2] - k_3[PH_2]\sqrt{\frac{2k_1}{k_5}[O_2][PH_2]}$$

$$\dot{PH}_2 = -k_1[O_2][PH_2] - 2\frac{k_1k_3}{k_4}\frac{[O_2][PH_2]^2}{[QH]}$$

Abb. 5.1: (a) Mechanismus der Photodehydrocyclisierung *8,149,160
(b) Kinetik der 4a,4b-DHP-Oxydation *149
(P Phenanthren, Q Inhibitor)

Können 1,2-Hetero-diarylethene in mehreren Konformeren auftreten, so wird bevorzugt das Cyclisierungsprodukt gebildet, dessen (formales) Hexatrien-System in der cis-Verbindung in den Bindungen 1-2 und 5-6 den größten Doppelbindungscharakter besitzt[*6a].

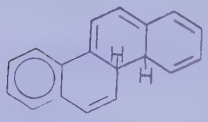


Zur Vorhersage der Cyclisierungsprodukte in diesen Fällen wurden mit Erfolg Reaktivitätsindizes verwendet:

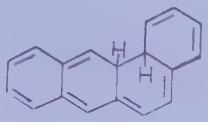
a) Summe der freien Valenzen F_R^* an den beiden reaktiven C-Atomen[*25,26,158],

b) Electronic overlap population (n^*)-Methode[*149,23],

Die Cyclisierung erfolgt nicht, wenn die potentiellen DHP eine ausgeprägte chinoide Struktur besitzen; dagegen wirkt Phenyl-Substitution förderlich.



Dihydro-Chrysen
($t_{1/2}$=3.57h)



"Dihydro-1,2-Benzanthracen"
wird nicht gebildet

cis-1,2-Diarylethene cyclisieren in der Regel im S_1-Zustand, Konkurrenzprozesse sind Fluoreszenz, internal conversion, intersystem crossing, letzteres führt zu cis-trans-Isomerisierung.
Die Photocyclisierung ist ein aktivierter Prozeß mit E_a = 4 bis 21 kJ mol^{-1}.
Ringschluß aus einem schwingungsangeregten S_0-Zustand wurde von GÜSTEN und KLASINC[*159] diskutiert, ein Triplett-Mechanismus ist nur für die beiden Verbindungen N-Methyldiphenylamin und Pentahelicen bekannt.

Reaktionen der 4a,4b-Dihydrophenanthrene sind

a) Oxydation zu Phenanthren-Derivaten,
b) photochemische Ringöffnung,
c) thermische Ringöffnung.

Die Quantenausbeuten der photochemischen Ringspaltung liegen bei Φ_0 = 0.5 oder höheren Werten. Fluoreszenz wird nur selten bei sterisch gehinderten Verbindungen beobachtet, die Ringöffnungs-Quantenausbeuten sind dann außerordentlich klein.
Obwohl ein verbotener Prozeß, so erfolgt die thermische Ringöffnung mit Aktivierungsenergien zwischen 42 und 142 kJ mol^{-1} schnell, wenn nicht durch Anwesenheit von Oxydationsmitteln die Dehydrocyclisierung zur Hauptreaktion gemacht wird.

4a,4b-DHP des	Φ_0	E_a/kJ mol^{-1}	$t_{1/2}$/h
Stilben	0.7(436nm)	73.3	1.6
Chrysen	0.7(436nm)	53.6	3.57
Benzo(i)phenanthridin	?	30.6	0.145[*6i,157]
1,2-Di(2'-Naphthyl)-cyclopenten (DHP_A)	0.03	121.4	168.0
1,2-Di(2'-Naphthyl-)cyclopenten (DHP_B)	?	41.8	$0.83 \cdot 10^{-5}$

Es muß schließlich noch darauf hingewiesen werden, daß die DHP-Oxydation durch einen extremen Deuteriumeffekt geprägt ist[*149].

5.4 Andere Cyclisierungsmethoden

Die Photodehydrocyclisierung der cis-1,2-Diarylethene zu 4a,4b-Dihydrophenanthrenen ist ausführlich in den Jahresbänden von GILBERT et.al.*156 dargestellt.

Ausgangsverbindungen können jedoch auch 1,2-Diarylethine oder halogensubstituierte 1,2-Diarylethene sein.

Daneben sind wenige thermische und katalytische Cyclisierungsmethoden, die ebenfalls zu Phenanthren-Derivaten führen, bekannt geworden.

In einer Auswahl sind zu nennen:

a) Katalytische Reduktion von 2-Nitrotolan und Cyclisierung durch PSCHORR-Reaktion*161,
b) photochemische Cyclisierung von Tolan in ethanolischer*162 oder methanolischer*163 Lösung; im letzteren Fall wurde der Mechanismus mitgeteilt,
d) Photocyclisierung von Polyenen*16b und Etheninen*164,
e) Katalyse durch Selen-Verbindungen*165,
f) Katalyse durch Cu-Ionen*166,
g) Umsetzung von Halogenverbindungen*167,24a,24e,
h) elektrochemischer Ringschluß*168,
i) Ringschluß in der Gasphase (550°C, 28.4mmHg)*169.

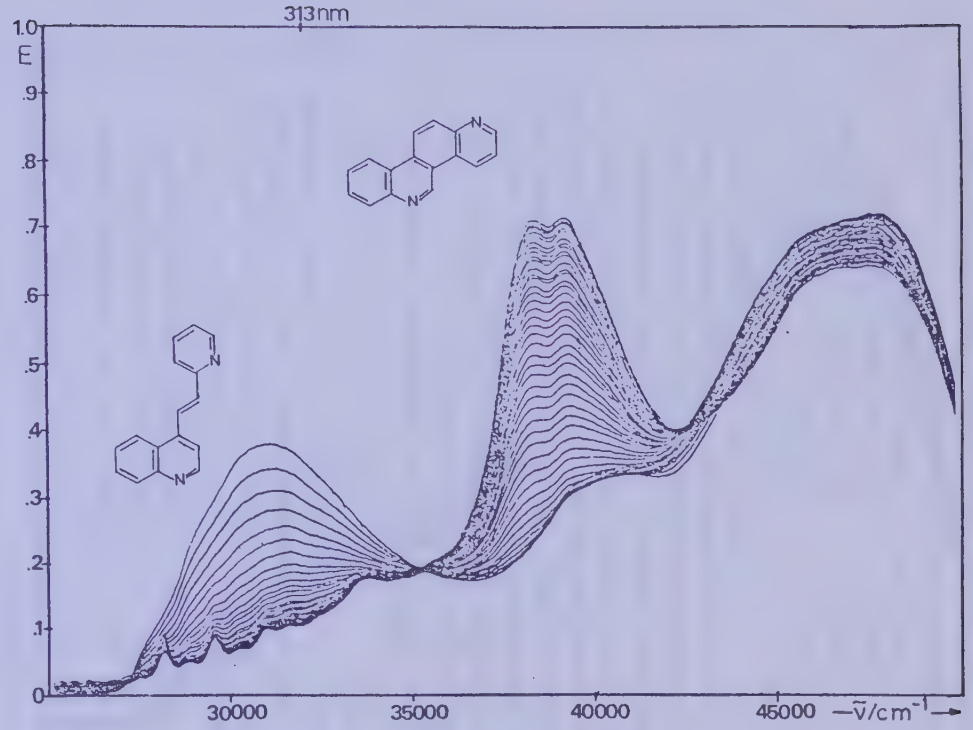


Abb. 5.2: Reaktionsspektrum der Photofolgereaktion von 1-(4´Chinolyl)-2-(2´pyridyl)-ethen (λ´=313nm, 25°C, n-Heptan)

5.5 Photodehydrocyclisierung der Chinolyl-pyridyl-ethene

Kinetisch auswertbar waren nur die Bestrahlungsversuche in n-Heptan. Die Quantenausbeuten sind: (λ = 313nm, 25°C):

4'Ch-2'Py	ϕ_3 = 0.65 (±0.01)
4'Ch-3'Py	ϕ_3 = 0.14 (±0.01)
4'Ch-4'Py	ϕ_3 = 0.35 (±0.01)

Bei Anwesenheit von Schweratom-Lösungsmitteln erfolgt der Ringschluß zu Benzo(c)-phenanthrolinen ebenfalls mit hoher Ausbeute, jedoch absorbiert n-Bromhexan bei Wellenlängen, die zur kinetischen Analyse herangezogen werden könnten, so stark, daß eine Bestimmung der Quantenausbeute mit UV-spektroskopischen Methoden nicht möglich ist.
In Methanol reagiert nur das 3'-Pyridyl-Derivat effektiv zu Benzo(c)-(2.8)phenanthrolin, jedoch innerhalb von 8 Stunden so langsam, daß die kinetische Auswertung nicht möglich war.
Das 4'-Pyridyl-Derivat und im besonderen die 2'-Pyridyl-Verbindung cyclisieren in polaren Lösungsmitteln kaum.
Dieser Befund steht in Einklang mit entsprechenden Beobachtungen anderer Autoren*145,148 bei verwandten Naphthyl- und Phenanthryl-Verbindungen.
Als Ursache für die fehlende Ringschluß-Reaktion werden die geringere Sauerstoff-Löslichkeit von polaren Lösungsmitteln (ca. 1/5 gegenüber aliphatischen Kohlenwasserstoffen) und deutlich erhöhte Bereitschaft der 1,2-Diaryl-ethene zur cis→trans-Isomerisierung genannt.

Bei den Verbindungen, die theoretisch zwei isomere Cyclisierungsprodukte bilden sollten, wird, wie hier, die bevorzugte bzw. ausschließliche Bildung*6a des Derivats beobachtet, das die höhere Summe der freien Valenzen F_R^* an den beteiligten reaktiven C-Atomen besitzt.
So wurde auch hier spektroskopisch und präparativ allein Benzo (c)(2.8)-phenanthrolin nachgewiesen.

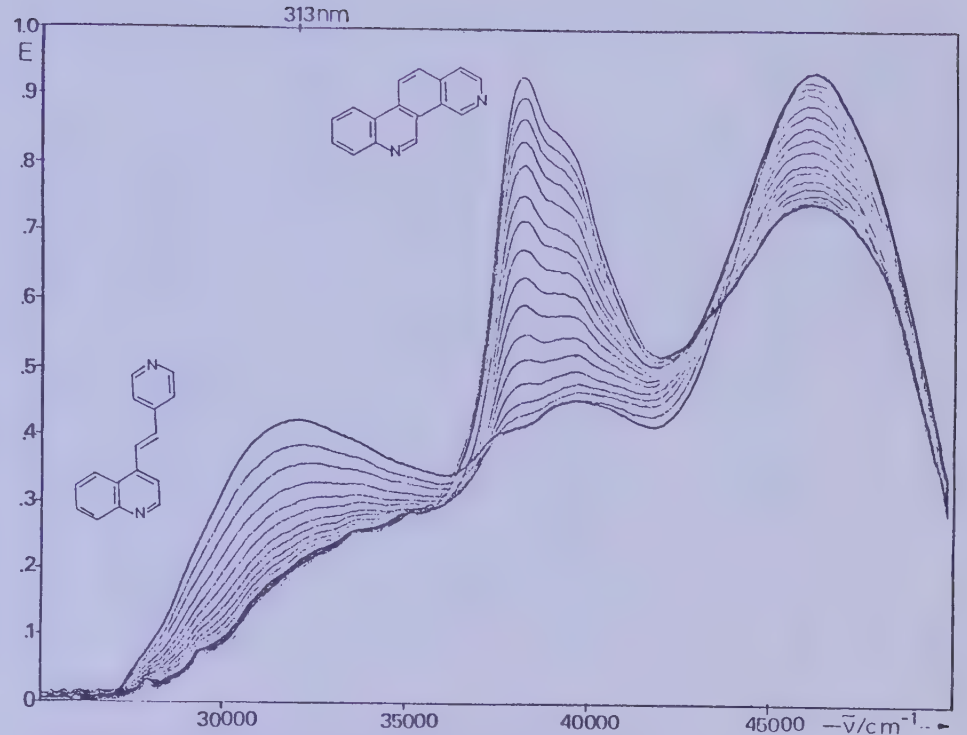


Abb. 5.3: Reaktionsspektrum der Photofolgereaktion von 1-(4´Chinolyl)-2-(4´pyridyl)-ethen (λ´=313nm, 25°C, n-Heptan)

6 NEBENREAKTIONEN

Schnelle thermische Reaktionen[*170,171,174] (vgl.4) und durch Heteroatome induzierte Photoreduktion und Photoaddition können die kinetische Auswertung empfindlich stören.
Nebenreaktionen von Aza-Verbindungen wurden zusammenfassend von WHITTEN[*175] und MARIANO[*176] dargestellt.

Auch Stilben und 1,2-Diarylethene sind gegen Nebenreaktionen nicht vollkommen inert, wie die folgenden Beispiele zeigen:

a) Bildung von Benzol, Toluol, Phenylacetylen, Styrol, Diphenyl und Tolan wurde bei der Isomerisierung im Plasma von Glimmentladungen[*177] beobachtet,
b) optische Aufheller vom Stilben-Typ neigen zu Dimerisierung und Spaltung der Doppelbindung[*178],
c) Umsetzung mit Singulett-Sauerstoff führt zu 1.2-, 1.4- und 1.6-Photocycloaddition[*179],
d) oxydative Spaltung der ethylenischen Doppelbindung unter Bildung von Benzaldehyd wurde von SEIBER und NEEDLES[*180] beobachtet; vermutet wird intermediäre Dioxetan-Bildung.

Bestrahlung von heteroaromatischen Verbindungen führten u.a. zu folgenden Nebenprodukten:

a) Bildung von N-Ethyl-pyridinium-jodid und Jod aus Pyridin und Ethyljodid[*134],
b) 100%ige Ausbeute an 9-Ethyl-phenanthridin bei der Bestrahlung von Phenanthridin in Ethanol wurde von STERMITZ, SEIBER und NICODEM[*181a] erhalten,
c) photochemische 4- (10%) bzw. 2-Alkylierung (7%) von Chinolin in Ethanol/HCl[*181b], nur 2-Alkylierung in neutraler Lösung (Quantenausbeute: 0.02)[*181c] wurde von STERMITZ et.al. beobachtet,
d) Addition von Cyclohexylradikalen an Azaderivate wurde von KUMLER und DYBAS[*182] bzw. von PERKAMPUS und BLUHM[*183] beschrieben,

e) Chinolinaldehyd wurde von PERKAMPUS und BEHJATI[*184a] bzw. BEHJATI und BLUHM[*184b] bei der Photodehydrocyclisierung der Benzylidenaminopyridine und der Pyridinalaniline erhalten; vermutet wird Photohydration oder intermediäre Bildung von DEWAR-Pyridin.

Unter extremen Bedingungen wurde die Umsetzung von 1,10-Phenanthrolin mit Wasserstoffperoxid[*185] untersucht.
Da bei der Photodehydrocyclisierung H_2O_2 nur in äquimolarer Menge entsteht, sind die dort beschriebenen Spaltungs- und Umlagerungsreaktionen auszuschließen.
Die hier beschriebenen Benzo(c)phenanthroline erwiesen sich in n-Heptan als photoinert, dagegen ergaben die Bestrahlungen in Methanol neben gelblich-braunen, öligen Produkten stets geringe Mengen von intensiv braun gefärbten Verunreinigungen.
Diese waren weder durch Umkristallisieren noch durch chromatographische Verfahren abzutrennen.
Spektroskopisch ließen sich während des gesamten Reaktionsverlaufs keine Nebenreaktionen nachweisen, wie deutlich die quasi-isosbestischen Punkte zu Beginn der Reaktion und die kinetischen Diagramme ausweisen.

Die besten präparativen Resultate wurden mit Toluol als Lösungsmittel erzielt (vgl. 8), alkoholische Lösungen erwiesen sich für kinetische Untersuchungen, präparative Methoden und selbst als Medium zum Umkristallisieren als ungeeignet.

Eine, wenn auch langsame, Wechselwirkung der untersuchten heterocyclischen Verbindungen mit hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen kann daher nicht ausgeschlossen werden.

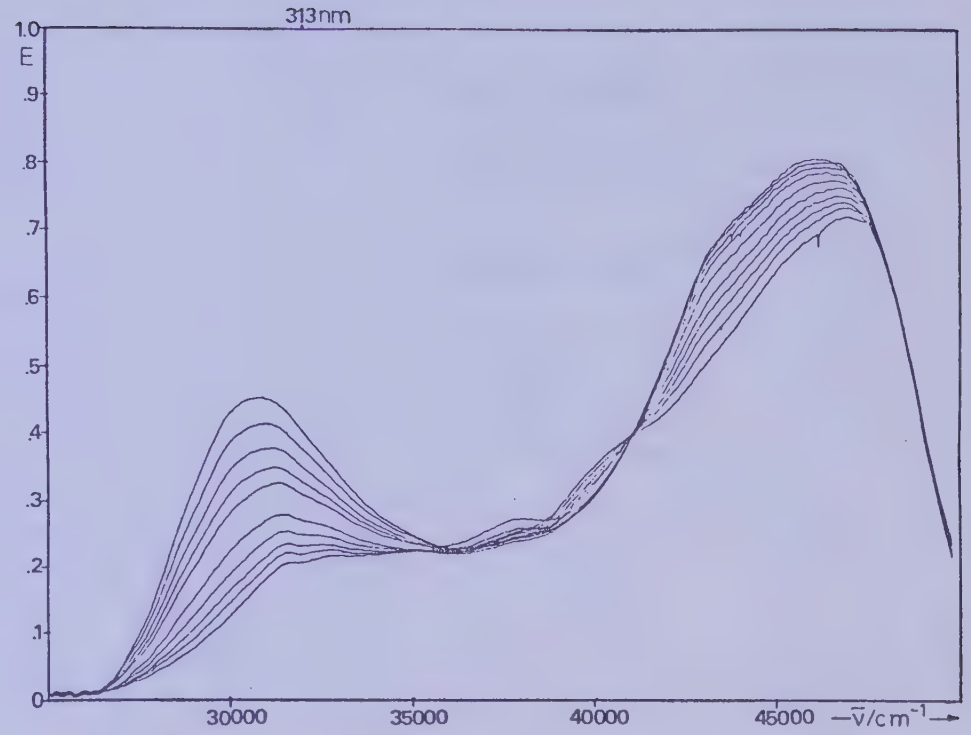


Abb. 6.1: Bestrahlung von 1-(4´Chinolyl)-2-(3´pyridyl)-ethen in Methanol
λ=313 nm; 25°C ; Bestrahlungsdauer: 0-1750s

7 KINETISCHE ANALYSE

7.1 Quantenbestrahlungsstärke

Der relative Fehler der aktinometrischen Bestimmung von I_0 betrug im Mittel 2%.

Der Fehler wird gemindert durch die Wahl einer Anfangsextinktion $E(t_0)>0.8$, Vergrößerung der Bestrahlungsintervalle und die Registrierung von mehr als zehn E(t)-Daten. Die Streuung der Meßwerte ist zu Beginn der Reaktion am größten, die Endextinktion muß sehr genau bestimmt werden (Tabelle 7.1).

E_∞	I_0min.	I_0max.	$\overline{I_0}$ *)	$\pm\Delta I_0$/%
0.000	0.660	0.965	0.836	8.82
0.050	0.743	1.038	0.915	7.79
0.100	0.849	1.122	1.011	6.53
0.150	0.991	1.222	1.130	4.94
0.200	1.190	1.342	1.283	2.86
0.247	1.438	1.514	1.475	0.79
0.250	1.449	1.527	1.487	0.81
0.300	1.667	1.997	1.777	4.71
0.350	1.897	3.056	2.234	12.68
0.400	2.200	7.318	3.261	37.77

Tabelle 7.1: Fehler $\pm\Delta I_0$ in Abhängigkeit von E_∞ (vgl. Abb. 3.2)

*) alle Intensitätswerte: $I_0/10^{-10}$ mol cm^{-2} s^{-1}

Große Abweichungen können auf Lampendrift, ungenügende Kühlung der Quecksilberlampe und des Lampengehäuses, fehlende Durchmischung der Aktinometer-Küvette und/oder fehlerhafte Meßwerte zurückgeführt werden.

Darüberhinaus ist bei Anwendung der in Kapitel 2 verzeichneten kinetischen Gleichungen konstante Lichtintensität I_0 zu fordern. Ist dies nicht der Fall, so ist auch über $I_0(t)$ zu integrieren.

(7.1) $$E_\lambda(t_2)-E_\lambda(t_1) = 1000\,(z_{\lambda 0}\int_{t_1}^{t_2} I_0(t)\,F(E')\,dt + z_{\lambda 1}\int_{t_1}^{t_2} I_0(t)\,F(E')\,E_\lambda(t)\,dt\,)$$

(vgl. Beispiel (2.9))

7.2 Bestätigung des angenommenen Mechanismus

Die Bestrahlungsversuche ergaben nicht lineare E- und ED-Diagramme mit e i n e m Scheitelpunkt und l i n e a r e EDQ-Diagramme. Die Anzahl der linear unabhängigen Reaktionen ist damit s=2.

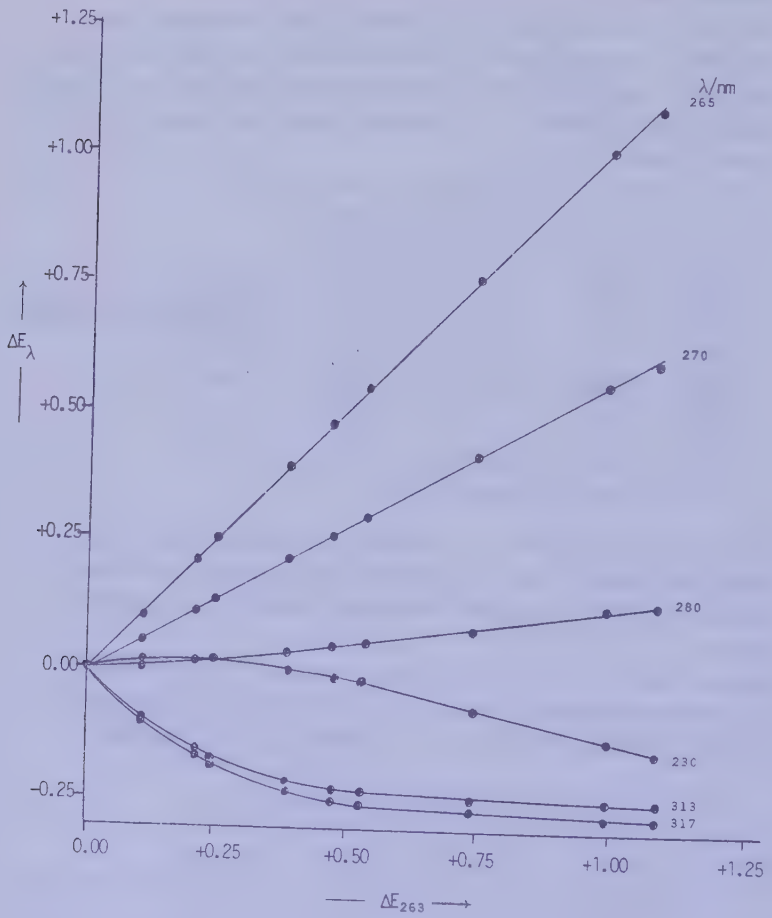


Abb. 7.1: ED-Diagramm, 1-(4'Chinolyl)-2-(3'pyridyl)-ethen, n-Heptan, 25°C, λ'=313nm

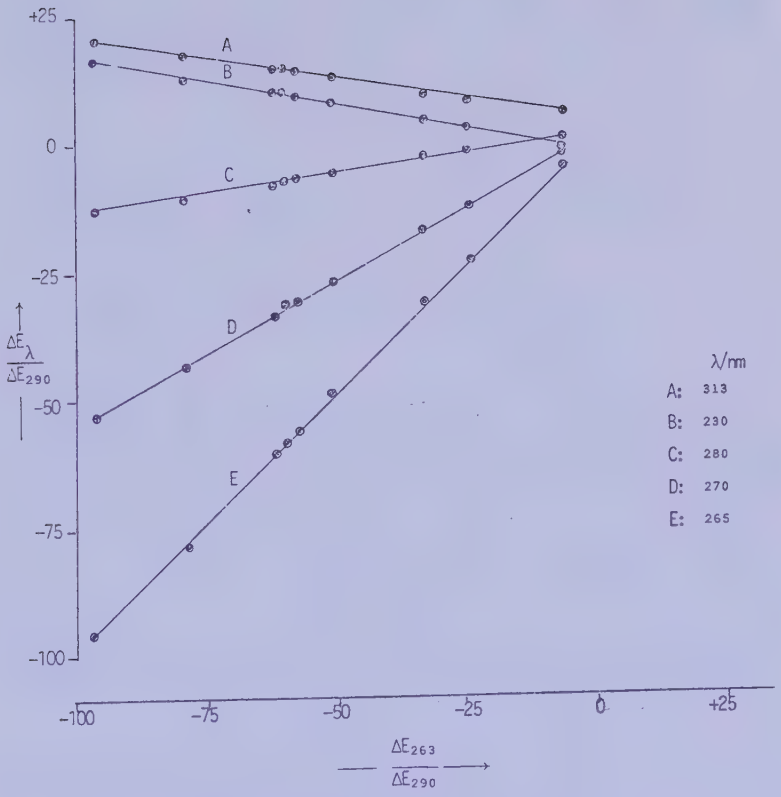


Abb. 7.2: EDQ-Diagramm, 1-(4´Chinolyl)-2-(3´pyridyl)-ethen, n-Heptan, 25°C, λ´=313nm, $|r|>0.99$

Zur Konstruktion der Diagramme wurden 10 Wellenlängen im Bereich von 400 bis 200nm ($\tilde{\nu}$=25000 bis 50000 cm^{-1}) ausgewählt.
Bei den EDQ-Diagrammen wird für alle 45 möglichen Wellenlängen-Kombinationen ein linearer Korrelationskoeffizient $|r|>0.9$ berechnet, lineare Beziehungen in den ED-Diagrammen werden nur bei Extinktionsdaten E_1 und E_2 gefunden, die der gleichen Absorptionsbande entnommen sind (in Abb. 7.1:ΔE_{263} mit ΔE_{265} bzw. ΔE_{270}).

Aus den kinetischen Diagrammen ergibt sich k e i n Hinweis auf die Bildung von Nebenprodukten.
Die Zwischenstufe der Dihydro-Verbindungen macht sich nicht bemerkbar, da diese bei O_2-Konzentrationen von $21.66 \cdot 10^{-4}$ mol l^{-1} (n-Heptan) bzw. $4.15 \cdot 10^{-4}$ mol l^{-1} (Methanol) spontan oxydiert werden.
Geringe Abweichungen wurden nur bei 1N-Ph ($\lambda_{DHP} \approx 424$nm, ε=8000) beobachtet (vgl. Abb. 4.5), der Effekt ist jedoch im EDQ-Diagramm nicht numerisch signifikant.
Kinetisch kann die theoretisch mögliche Bildung von Benzo(c)(2.10)-phenanthrolin (vgl. Abschnitt 5) nicht nachgewiesen werden[*6a].
Überbestrahlung der Diaza-Chrysene ändert den linearen Verlauf der EDQ-Diagramme nicht. Die Endprodukte sind daher als photostabil anzusehen, nur in methanolischer Lösung wird bei Langzeitbestrahlungen Verfärbung (wahrscheinlich durch Photooxydation) beobachtet.

Die E-, ED- und EDQ-Diagramme genügen allein n i c h t zur Bestätigung des angenommenen Mechanismus. Daß eine Photofolgereaktion vom Typ II vorliegt, kann nur aus Kombination kinetischer, spektroskopischer und präparativer Ergebnisse geschlossen werden.

Da die cis-1-(4´Chinolyl)-2-(X´pyridyl)-ethene nicht in Substanz isoliert werden konnten, wurden die Extinktionskoeffizienten nach dem im Abschnitt 2.5 beschriebenen Verfahren ermittelt.

Die E-Diagramme, kinetischen Daten, Quantenausbeuten und der Konzentrationsverlauf der Komponenten A, B und C ist in den Abbildungen 7.3a,b,c, 7.4a,b,c und 7.5a,b,c für das Lösungsmittel n-Heptan dargestellt.

Zur Bestimmung von ε'_B wurden E-Diagramme mit λ'=313nm und λ=250 bis 270 nm ausgewertet.

Die Berechnung der Quantenausbeute ϕ_1 erfolgte nach Gleichung (2.7), die anderen Auswertungsverfahren (Abschnitt 2.2.1) ergaben nur bei kleinen Bestrahlungsintensitäten I_0 (Umsatz: <10%) reproduzierbare Ergebnisse. Die kinetischen Konstanten Z_{ij} (Z_{10} und Z_{20} sind abhängig von der Konzentration a_0) sind bei konstanter Konzentration und Quantenbestrahlungsstärke gut reproduzierbar. Die Konstanten S und D sind unabhängig von den Beobachtungswellenlängen und der Integrationsrichtung.

(7.2a) "Vorwärtsintegration": von t_1 bis t_n mit i=2,3,4,...,n

(7.2b) "Rückwärtsintegration": von t_n bis t_i mit i=n-1,n-2,...,1

Auswertung mit den Gleichungen (2.20a) und (2.20b) ergab bei einem Reaktionsumsatz von mehr als 50% und a_0=const. das Ergebnis:

Verbindung	$\lambda'_{313}/\lambda_{250-270}$	$\lambda_{>280}/\lambda_{<280}$
4'Ch-2'Py	$S = -3.243 \cdot 10^3$ (±0.8%) $D = 2.187 \cdot 10^6$ (±1.4%)	$S = -3.233 \cdot 10^3$ (±0.7%) $D = 2.181 \cdot 10^6$ (±1.3%)
4'Ch-3'Py	$S = -3.629 \cdot 10^3$ (±3.7%) $D = 2.324 \cdot 10^6$ (±4.7%)	$S = -3.596 \cdot 10^3$ (±2.5%) $D = 2.337 \cdot 10^6$ (±1.3%)
4'Ch-4'Py	$S = -2.909 \cdot 10^3$ (±1.3%) $D = 2.072 \cdot 10^6$ (±2.2%)	$S = -2.928 \cdot 10^3$ (±2.1%) $D = 2.104 \cdot 10^6$ (±1.6%)

Tabelle 7.2: S (Spur) und D (Determinante) der Photofolgereaktion der 1-(4'Chinolyl)-2-(X'pyridyl)-ethene (n-Heptan, 25°C, λ'=313nm)

Auswertung von Extinktionen E<0.1 und E>1.5 (n-Bromhexan), kleiner Extinktionsänderungen $\Delta E = E(t_1)-E(t_n)$ oder geringer Reaktionsumsätze führt zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen.

Schlecht ausgeglichen werden auch $E(t_i)$-Daten aus Wellenlängenbereichen, in denen die Reaktionsspektren stark überlappen, da die relativen Extremwerte ($dE(t_i)/dt = 0$) nicht exakt bestimmt werden können.

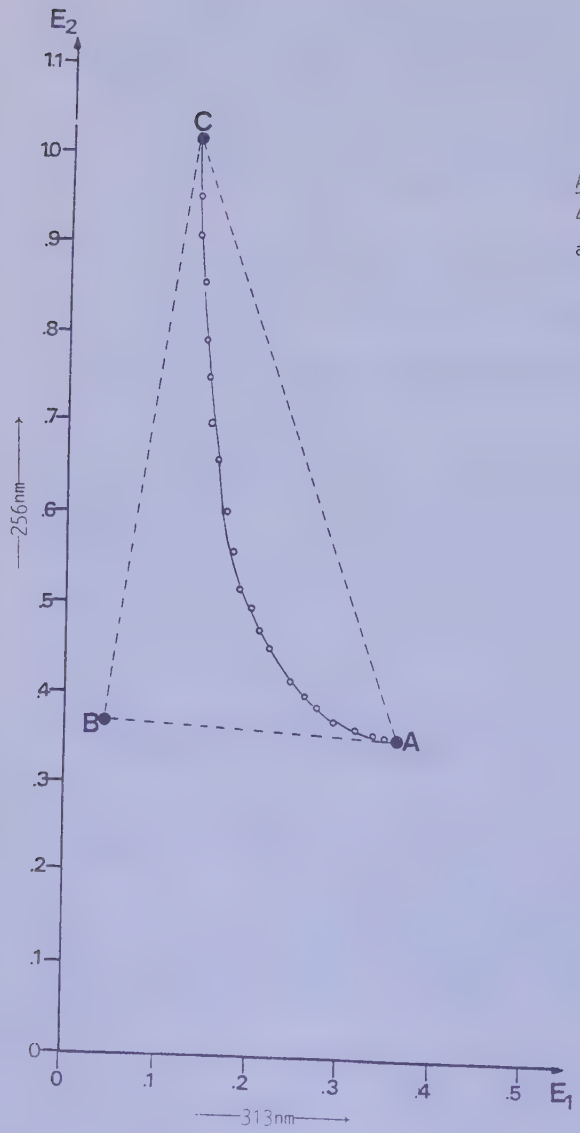


Abb. 7.3a: E-Diagramm
4'Ch-2'Py (n-Heptan)
$a_0 = 1.875\ 10^{-5}$ mol l^{-1}

1-(4´Chinolyl)-2-(2´-pyridyl)-ethen	n-Heptan/O_2	T=298K (25°C)
N=4	λ'=313nm $\tilde{\nu}$=31949cm^{-1}	λ=264nm $\tilde{\nu}$=37879cm^{-1}
a_0=3.75 10^{-5} mol l^{-1} I_0=1.36 10^{-10} mol cm^{-2} s^{-1}	ε'_A = 19236 ε'_B = 2205 ε'_C = 7227	ε_A = 18970 ε_B = 19472 ε_C = 53908
$Z_{ij}/10^{-4}$ ($\pm\Delta/10^{-4}$)	Kinetische Konstanten	
Z_{10}= 0.897 (0.018) Z_{11}= -3.040 (0.020) Z_{12}= -0.031 (0.008) Z_{20}= 3.843 (0.040) Z_{21}= -3.892 (0.040) Z_{22}= -1.369 (0.010)	S = -3.243 (0.026) 10^3 D = 2.187 (0.030) 10^6 x = 0.931 (0.011) y = 0.186 (0.010)	
Quantenausbeuten: ϕ_1 = 0.06 (±0.01)	ϕ_2 = 0.13 (±0.01)	ϕ_3 = 0.65 (±0.01)

Abb. 7.3b: Kinetische Daten und Quantenausbeuten

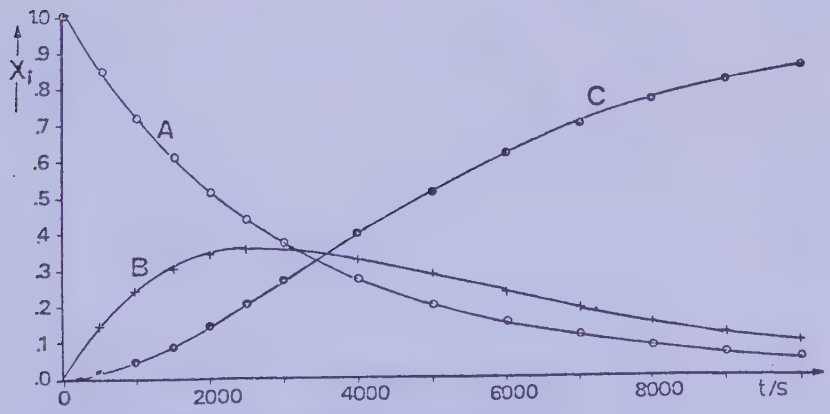


Abb. 7.3c: Konzentrationsverlauf 4´Ch-2´Py

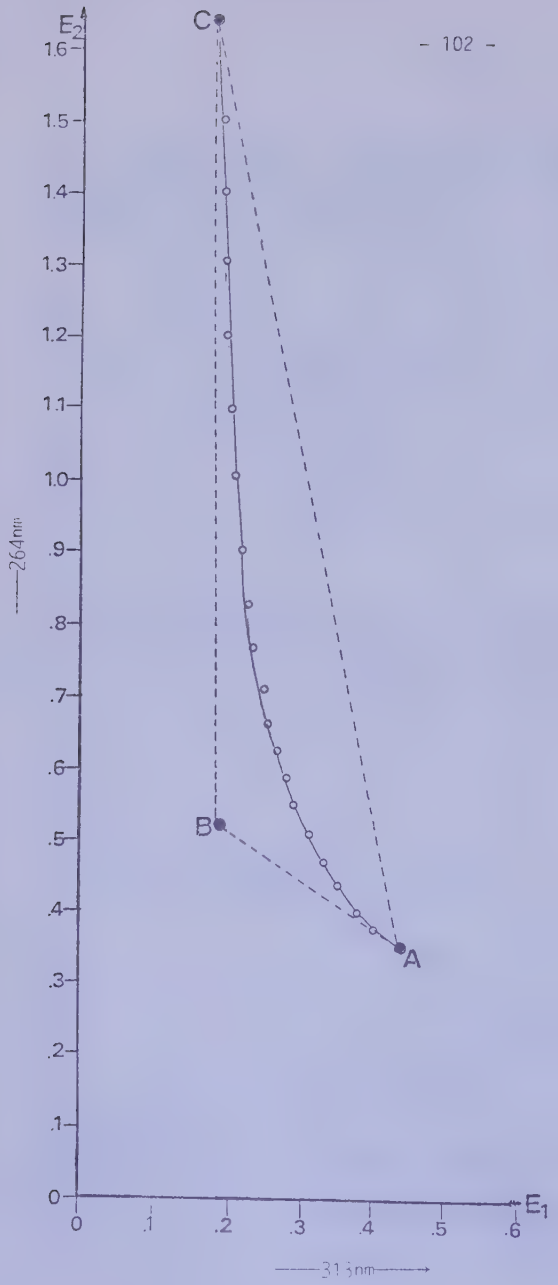


Abb. 7.4a: E-Diagramm
4'Ch-3'Py (n-Heptan)
$a_0 = 2.575\ 10^{-5}$ mol l^{-1}

$\lambda_1' = 313$nm, $\lambda_2 = 264$nm

1-(4´Chinolyl)-2-(3´pyridyl)-ethen	n-Heptan/O_2	T=298K (25°C)
N=5 a_0= 2.575 10^{-5} mol l^{-1} I_0= 1.476 10^{-10} mol cm^{-2} s^{-1}	λ'=313nm 31949cm^{-1} ε'_A = 16972 ε'_B = 6967 ε'_C = 7400	λ=264nm 37879cm^{-1} ε_A = 13624 ε_B = 20188 ε_C = 63878
$Z_{ij}/10^{-4}$ ($\pm\Delta/10^{-4}$)	Kinetische Konstanten	
Z_{10}= 0.889 (0.031) Z_{11}= -4.068 (0.063) Z_{12}= -0.114 (0.011) Z_{20}= 3.011 (0.145) Z_{21}= -4.377 (0.280) Z_{22}= -1.356 (0.062)	S = -3.629 (0.135) 10^3 D = 2.324 (0.111) 10^6 x = 0.412 (0.015) y = 0.116 (0.029)	
Quantenausbeuten: Φ_1 = 0.14 (±0.02)	Φ_2= 0.039 (±0.01)	Φ_3 = 0.14 (±0.01)

Abb. 7.4b: Kinetische Daten und Quantenausbeuten

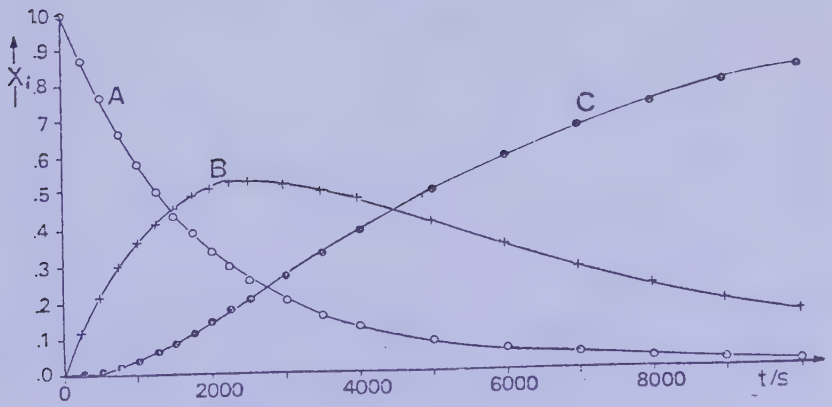


Abb. 7.4c: Konzentrationsverlauf 4´Ch-3´Py

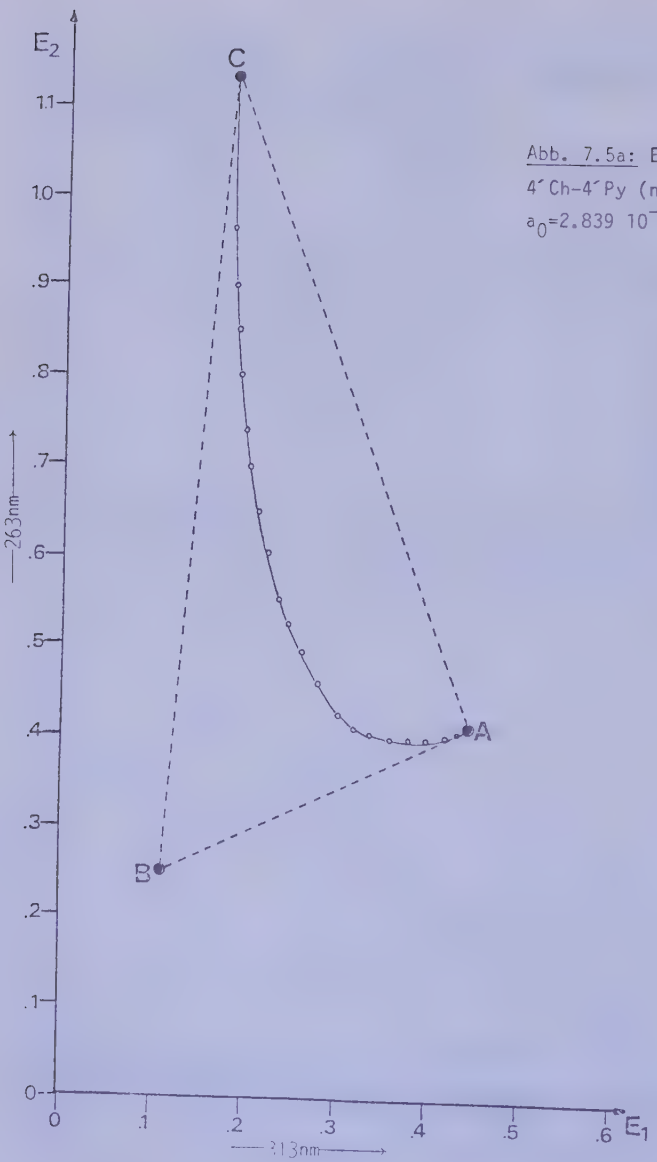


Abb. 7.5a: E-Diagramm
4´Ch-4´Py (n-Heptan)
$a_0 = 2.839\ 10^{-5}$ mol l^{-1}

1-(4'Chinolyl)-2-(4'pyridyl)-ethen	n-Heptan/O_2	T=298K (25°C)
N=5	λ'=313nm $\tilde{\nu}$=31949cm^{-1}	λ=263nm $\tilde{\nu}$=38023cm^{-1}
a_0= 2.839 10^{-5} mol l^{-1}	ε'_A = 15551	ε_A = 14496
I_0= 0.6032 10^{-10} mol cm^{-2} s^{-1}	ε'_B = 3881	ε_B = 8683
	ε'_C = 6533	ε_C = 39932
$Z_{ij}/10^{-4}$ ($\pm\Delta/10^{-4}$)	Kinetische Konstanten	
Z_{10}= 0.182 (0.011)	S = -2.909 (0.038) 10^3	
Z_{11}= -1.136 (0.017)	D = 2.072 (0.045) 10^6	
Z_{12}= 0.022 (0.005)	x = 0.873 (0.014)	
Z_{20}= 1.136 (0.022)	y = 0.012 (0.002)	
Z_{21}= -2.351 (0.041)		
Z_{22}= -0.617 (0.014)		
Quantenausbeuten: ϕ_1 = 0.10 (±0.01)	ϕ_2 = 0.005 (±0.001)	ϕ_3 = 0.35 (±0.01)

Abb. 7.5b: Kinetische Daten und Quantenausbeuten

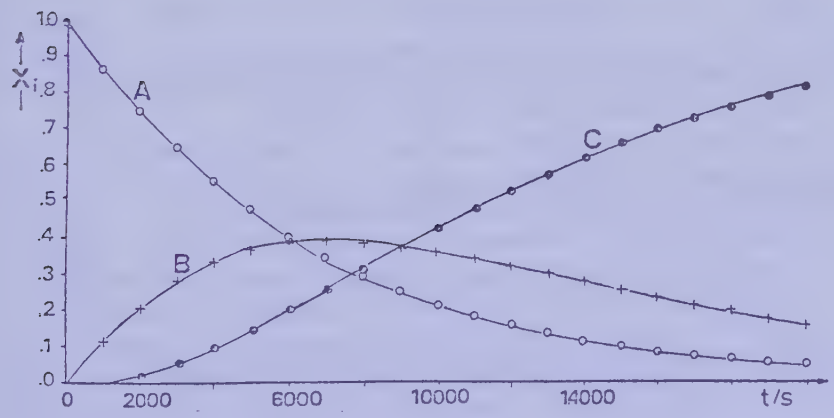


Abb. 7.5c: Konzentrationsverlauf 4'Ch-4'Py

Meßfehler bis $\Delta E(t_i) \leq \pm 0.005$ werden durch Spline- (Bestimmung des Wichtungsfaktors schwierig) oder Polynom-Interpolation und anschließende Spline- bzw. Romberg-Integration gut ausgeglichen. Ein numerisches Beispiel der formalen Integration (ausgleichende Spline-Funktionen und Spline-Integration) ist in Abbildung 7.6 dargestellt.

Die geringen Abweichungen $\Delta E = |E(t_i)_{beob.} - E(t_i)_{ber.}|$ bestätigen die angenommene Photofolgereaktion, die berechneten Konstanten S und D sind außerdem nur mit dem Reaktionstyp II (Quantenausbeuten: $\Phi_{1,2,3}$) vereinbar.

Verbindung	Φ_1	Φ_2	Φ_3
1N-Ph	0.16	(0.04) *10h	(0.17) *21a
4'Ch-Ph	0.26		
4'Ch-2'Py	0.08	0.13	0.65
4'Ch-3'Py	0.14	0.039	0.14
4'Ch-4'Py	0.10	0.005	0.35

Tabelle 7.3: Quantenausbeuten (n-Heptan/O_2, 25°C, λ'=313nm)

Hauptfehlerquelle ist Lampendrift während der kinetischen Messung und die Bestimmung der Quantenbestrahlungsstärke I_0 (vgl. 7.1).

Für 1N-Ph und 4'Ch-3'Py werden ähnliche Quantenausbeuten gefunden, der Anteil der cis→trans-Isomerisierung ist sehr klein.

Für das 4'Py- und 3'Py-Derivat kann auf der cis-Seite ein Potentialenergiediagramm angenommen werden, wie es von TOKUMARU *205 (vgl. Abb. 4.3) für Naphthyl-Derivate vorgeschlagen wurde.

Die Quantenausbeuten der Photodehydrocyclisierung Φ_3 (berechnet unter Anwendung der BODENSTEIN-Hypothese auf die Dihydroverbindungen) sind für das 2'Py- und 4'Py-Ethen denen der entsprechenden Dipyridylethene (4'Py-2'Py Φ_3=0.16, 4'Py-4'Py Φ_3=0.68 n-Hexan/O_2 *3b) vergleichbar.

Die Untersuchungen in Methanol (Abschnitt 4.2.4) und mit n-Bromhexan/n-Heptan (Abschnitt 4.2.5) legen einen S-/T-Mechanismus mit deutlicher Bevorzugung des Triplett-Weges nahe. 4'Ch-Ph und 4'Ch-3'Py isomerisieren praktisch nur nach dem T-Mechanismus (Gleichung (4.19b)).

E1=313 nm z10= .87737029E-04 z11=-.30282911E-03 z12=-.19553299E-05
E2=256 nm z20= .38523362E-03 z21=-.39089235E-03 z22=-.13747563E-03

Spur: z11 + z22 = -.44030474E-03 E100=0.276
Det.: z11*z22-z12*z21 = .40867299E-07 E200=2.015

t/s	E1	E1ber.	%D1	E2	E2ber.	%D2
0	0.722	0.722	0	0.712	0.712	0
250	0.687	0.686	0	0.716	0.715	0
500	0.652	0.652	0	0.723	0.722	0
750	0.622	0.620	-0.3	0.734	0.733	0
1000	0.589	0.589	0.1	0.749	0.748	-0.1
1250	0.560	0.562	0.3	0.765	0.766	0.1
1500	0.537	0.535	-0.2	0.786	0.787	0.1
1750	0.510	0.511	0.3	0.812	0.811	-0.1
2000	0.490	0.489	-0.1	0.835	0.837	0.2
2250	0.472	0.468	-0.7	0.866	0.865	0
2500	0.449	0.449	0.1	0.895	0.895	0
2750	0.433	0.432	-0.1	0.929	0.926	-0.2
3000	0.416	0.416	0.2	0.960	0.959	0
3250	0.402	0.402	0.1	0.993	0.993	0
3500	0.389	0.389	0.2	1.030	1.028	-0.1
3750	0.377	0.378	0.3	1.063	1.063	0
4000	0.369	0.367	-0.3	1.100	1.098	-0.1
4250	0.358	0.358	0	1.135	1.133	-0.1
4500	0.350	0.349	0	1.167	1.168	0.1
4750	0.343	0.341	-0.3	1.204	1.202	0
5000	0.337	0.334	-0.6	1.235	1.236	0.1
5250	0.328	0.328	0.2	1.269	1.270	0
5500	0.322	0.323	0.4	1.301	1.303	0.1
5750	0.319	0.318	-0.1	1.336	1.335	0
6000	0.314	0.314	0	1.367	1.366	0
6250	0.308	0.310	0.7	1.396	1.396	0
6500	0.308	0.306	-0.3	1.426	1.425	0
6750	0.303	0.303	0.2	1.452	1.453	0.1
7000	0.302	0.301	-0.3	1.479	1.480	0.1
7250	0.299	0.298	-0.1	1.508	1.506	0
7500	0.297	0.296	-0.2	1.530	1.531	0.1
7750	0.295	0.294	-0.2	1.556	1.555	0
8000	0.291	0.292	0.4	1.582	1.578	-0.2

E1=313 nm z10= .87771371E-04 z11=-.30286745E-03 z12=-.19727592E-05
E2=256 nm z20= .38528647E-03 z21=-.39095413E-03 z22=-.13750114E-03

Spur: z11 + z22 = -.44036860E-03 E100=0.276
Det.: z11*z22-z12*z21 = .40873363E-07 E200=2.015

t/s	E1	E1ber.	%D1	E2	E2ber.	%D2
0	0.722	0.722	0	0.712	0.712	0
250	0.686	0.686	0	0.715	0.715	0
500	0.652	0.652	0	0.723	0.722	0
750	0.620	0.620	0	0.734	0.733	0
1000	0.589	0.590	0	0.748	0.748	0
1250	0.561	0.561	0	0.765	0.766	0
1500	0.535	0.535	0	0.786	0.787	0
1750	0.511	0.511	0	0.810	0.810	0
2000	0.489	0.489	0	0.836	0.837	0
2250	0.468	0.468	0	0.865	0.865	0
2500	0.449	0.449	0	0.895	0.895	0
2750	0.432	0.432	0	0.927	0.927	0
3000	0.416	0.416	0	0.960	0.959	0
3250	0.402	0.402	0	0.994	0.993	0
3500	0.389	0.389	0	1.029	1.028	0
3750	0.377	0.378	0	1.063	1.063	0
4000	0.367	0.367	0	1.098	1.098	0
4250	0.358	0.358	0	1.133	1.133	0
4500	0.349	0.349	0	1.168	1.168	0
4750	0.342	0.341	0	1.202	1.202	0
5000	0.335	0.335	0	1.236	1.236	0
5250	0.329	0.328	0	1.269	1.270	0
5500	0.323	0.323	0	1.302	1.303	0
5750	0.318	0.318	0	1.334	1.334	0
6000	0.313	0.314	0.1	1.365	1.366	0
6250	0.309	0.310	0.1	1.396	1.396	0
6500	0.306	0.306	0.2	1.425	1.425	0
6750	0.303	0.303	0.1	1.453	1.453	0
7000	0.301	0.301	0	1.480	1.480	0
7250	0.299	0.298	-0.2	1.505	1.506	0
7500	0.297	0.296	-0.4	1.530	1.531	0
7750	0.295	0.294	-0.3	1.555	1.555	0
8000	0.290	0.292	0.5	1.582	1.578	-0.2

Abb. 7.6: Auswertung der Photofolgereaktion (4'Ch-2'Py, n-Heptan) durch formale Integration; Rohdaten (links), ausgeglichene Meßwerte (rechts)

Für 4'Ch-3'Py kann in Methanol (ϕ_1=0.35) induziertes ISC-crossing*21a (ϕ_1=0.14/n-Heptan) und Aufhebung von Singulett-(π,π)-(n,π)-Spin-Bahn-Kopplung angenommen werden.

ISC-Quantenausbeuten sind nur für wenige verwandte Verbindungen bekannt:

Verbindung	ϕ_f	ϕ_{ISC}	Lit.
Stilben (Azulen-Effekt)	0.036	0.05	9b,21a
Stilben (MCH)	0.08	0.01	9d,12a
Stilben (Glycerin)		0.21	117
Naphthalin		0.40	118a
Naphthalin (Benzol)	0.28	0.82	118c
Naphthalin (Ethanol)	0.21	0.80	118c
Naphthalin (Benzol)		0.39	118a
Naphthalin (Ethanol)		0.71	118b
Chinolin (unpolar)	<0.01	0.43	118d
Chinolin (Alkohol)		0.50	118d
Isochinolin(Alkohol)		0.24	118d

Die Quantenausbeute der strahlungslosen Desaktivierung wird für Chinolin*118d in unpolaren Kohlenwasserstoffen mit ϕ_{IC}=0.57 angegeben. Fluoreszenz wird bei 2'Py- (ϕ_f=0.0008) und 4'Py-phenyl-ethenen (ϕ_f=0.0016) praktisch nicht beobachtet.

Entsprechende Daten wurden auch für 1-(1'Naphthyl)-2-(X'pyridyl)-ethene mitgeteilt (vgl. Tabelle 4.3).

Daraus ergibt sich, daß wie bei den 1-(4'Chinolyl)-2-(X'pyridyl)-ethenen, ähnliches Verhalten der 2'-Py- und 4'-Py-Derivate beobachtet wird, während das 3'-Py-Derivat dem reinen Kohlenwasserstoff in seiner Photoreaktivität und den Fluoreszenzeigenschaften gleicht.

Da 4'Ch-2'Py und 4'Ch-4'Py bei hohen Quencher-Konzentrationen bevorzugt durch Schweratom-induziertes ISC isomerisieren, kann bei gekrümmten STERN-VOLMER-Diagrammen (vgl. Abb. 4.17/4.18) hohe Singulett-Lebensdauer $^1\tau$ (Gleichung (4.22)) bzw. starke Wechselwirkung mit n-Bromhexan angenommen werden.

Da im Vergleich zu 4'Ch-3'Py eine geringere Zunahme der Photoreaktivität in Methanol beobachtet wird, kann bei den 2'Py- und 4'Py-Verbindungen strahlungslose Desaktivierung aus dem $T_2(n,\pi)$-Zustand vermutet werden.

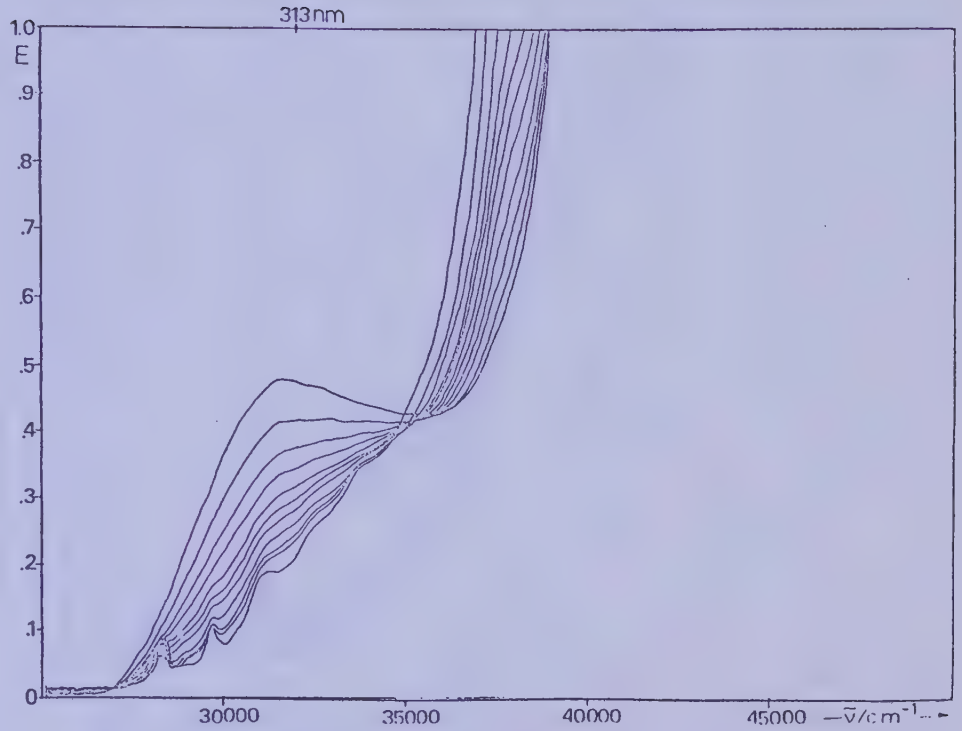


Abb. 7.7: Bestrahlung von 1-(4'Chinolyl)2-(3'pyridyl)-ethen, λ'=313nm, 25°C, n-Heptan/0.035 mol l^{-1} n-Bromhexan

Schweratom-Effekte sind bei 1,2-Diaryl-ethenen und heterocyclischen Analoga oft nicht eindeutig und abhängig von Substituenten-Effekten bzw. Stellung der Heteroatome.
Stilben selbst spricht auf Ethylbromid bzw. Xenon/Benzol nicht an, ein Azulen-Effekt wird trotz Fluoreszenzlöschung um 30%[*17a] nicht beobachtet. Andererseits wird bei 168K durch n-Butyl-bromid[*10e] eine Steigerung von ϕ_1=0.12 auf ϕ_1^Q=0.49 gefunden.
Für p-Bromstilben wird ein gemischter S-/T-Mechanismus[*17a] diskutiert. Angenommen werden induzierte strahlungslose Übergänge $S_1^* \longrightarrow S_0$, schnelle $S_1^*(cis) \longrightarrow T_1(cis) \longrightarrow S_0$-Umwandlung und $S_1^*(trans) \longrightarrow T_1(trans)$- bzw. $p_1 \longrightarrow p_3$-ISC. Es wird S_1(DHP)-Bildung und Triplett-Löschung durch Azulen beobachtet, m-Bromstilben zeigt Absenkung der cis→trans-Isomerisierungsquantenausbeute ϕ_2 [*131].

Für Ethenyl-1-phenyl-2-(4'N-methylpyridinium)jodid wird Dominanz des trans-Ethen[*138] im photostationären Gleichgewicht berichtet, dagegen isomerisieren Pyridyl-phenyl-ethene bei Anwesenheit von $W(CO)_6$[*139] oder anderer Übergangsmetall-Komplexe[*108] praktisch quantitativ zu den entsprechenden cis-Verbindungen.

Durch aromatische Bromverbindungen und Sauerstoff induziertes ISC wird für Ethenyl-1,2-Di(N-methyl-pyridinium)fluoroborate/CH_3CN[*135,136], nicht jedoch bei Anwesenheit von p-Bromanisol, beobachtet.
Die Wechselwirkung wird bei aromatischen Bromderivaten einem CT-Mechanismus, bei aliphatischen Quenchern[*203] Elektronendonoreigenschaften und/oder Polaritätseinflüssen zugeschrieben.

Ethenyl-1-naphthyl-2-(N-methyl-pyridinium)halogenide zeigen sogar mit Br^- und I^- Löschung der Photoisomerisierung[*21g], für Ethenyl-1-phenyl-2-(3'N-hydrogen-pyridinium)bromid wird Löschung, mit I^- als Gegenion kein Effekt[*21f] auf die Photoreaktion gefunden.
Lineare STERN-VOLMER-Diagramme werden für Ethenyl-1,2-Di-(N-hydrogen-3'pyridinium)bromid bzw. Ethenyl-1-(4'methoxyphenyl)-2-(N-hydrogen-3'pyridinium)bromid beobachtet. Die entsprechende Jod-Verbindung zeigt dagegen bereits bei kleinen Quencher-Konzentrationen eine nicht lineare STERN-VOLMER-Abhängigkeit. Angenommen werden S-/T-Mechanismen und Halogenid-induziertes (Ethen-H^+/X^--Komplex) ISC[*145].

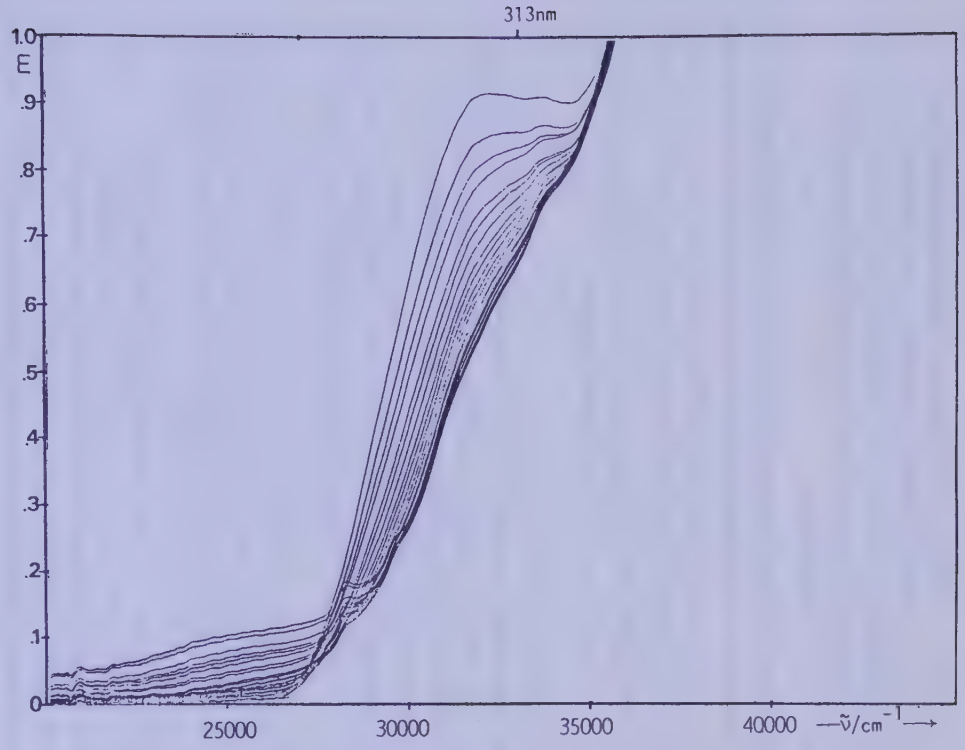


Abb. 7.8: Bestrahlung von 1-(4´Chinolyl)-2-(3´pyridyl)-ethen in 100% n-Bromhexan

Berichtet wurde auch über Amin-induzierte trans→cis-Isomerisierung von Naphthyl-phenyl-ethenen [*114] und 1,2-Di(4'N-methyl)pyridinium-ethenen [*137].

Bei den 1-(4'Chinolyl)-2-(X'pyridyl)-ethenen waren Quenchexperimente mit 100% n-Bromhexan (Abb. 7.8) und mit Azulen mit UV-spektroskopischen Methoden ohne Erfolg.
Es wurde Abscheidung von Reaktionsprodukten und zu starke Überlappung der Spektren (E>1.5) beobachtet.

Auch die Unterbindung der Photodehydrocyclisierung durch den Radikal-löscher 2.6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol erforderte zu hohe Konzentrationen, um spektroskopisch verfolgt werden zu können.

Bildung von Dihydroverbindungen war nur bei 1N-Ph zu bemerken, eine Auswertung der Dunkelreaktionen war, wie bei der thermischen cis→trans-Isomerisierung (vgl. Abschnitt 4.4), nicht möglich.

7.3 Extinktionskoeffizienten

Der Auswertung liegen die spektroskopischen Daten der trans-Ethene (n-Heptan bzw. Methanol), die von LINKE [*4] bestimmt wurden, zugrunde. Die cis-Ethene waren nur in Spuren als ölige Flüssigkeiten in ungenügender Reinheit zu erhalten.
Ähnliche Eigenschaften wurden für die flüssigen 1-Naphthyl-2-(X'pyridyl)-ethene [*143] (Ausbeuten: 2'(cis): 6%, 3'(cis): 24% und 4'(cis): Spuren) mitgeteilt.
Die kinetische Analyse mit den berechneten Extinktionskoeffizienten zeigte auf, daß im Gegensatz zum Stilben (Ausbeute: >80%cis), die cis-1-(4'Chinolyl)-2-(X'pyridyl)-ethene nur in Konzentrationen ≤50% (Abb. 7.3c, 7.4c, 7.5c) gebildet werden.
Das Reaktionsgemisch, mit hohen Anteilen trans-Ethen und bereits gebildeten Benzo(c)phenanthrolinen (>20%), ließ sich nicht mit chromatographischen Methoden in hoher Reinheit (vgl. Abschnitt 8) auftrennen.
Der Extinktionskoeffizient einer nicht isolierbaren Verbindung kann geschätzt oder nach den in Kapitel 2.5 beschriebenen Verfahren berechnet werden.

Wie dort bereits gezeigt wurde, erfordert die n u m e r i s c h e Berechnung des Extinktionskoeffizienten ε'_B bei der Einstrahlungswellenlänge λ'=313nm

a) die Bestimmung der Steigung der Kurve $\widetilde{APC}$ im Punkt A durch numerische Differentiation und
b) die iterative Berechnung der relativen Konzentration a/a_0 durch Auswertung der Gleichungen (2.53a) oder (2.53b).

Die Differentiation ist nur mit ausgeglichenen Extinktionsdaten $E_\lambda(t)$ durchzuführen, da diese im besonderen zu Beginn der Reaktion stark streuen.
Erprobt wurde die näherungsweise Berechnung des Differentialquotienten

$$(7.3) \qquad \left.\frac{dE_2(E_1)}{dE_1}\right|_A = m_{\overline{AB}} = \frac{E_{2B} - E_{20}}{E_{1B} - E_{10}}$$

durch

1. Berechnung des Differenzenquotienten,
2. Differentiation von Interpolationspolynomen,
3. interpolierende und ausgleichende Spline-Funktionen und
4. nach GREGORY-NEWTON unter Verwendung der (äquidistanten) Extinktionsdaten $E_\lambda(t)$.

Die Methode 1 führt mit $\Delta t \to 0$ durch Auslöschung von signifikanten Stellen und Rundung zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen.

$$(7.4) \qquad \left.\frac{\Delta E_\lambda(t)}{\Delta t}\right|_{\Delta t \to 0} = \frac{E_\lambda(t+\Delta t) - E_\lambda(t)}{\Delta t}$$

Das Verfahren 2 ist gekennzeichnet durch Welligkeit des Interpolationspolynoms[*47,89,91] zwischen den Stützstellen, auch hier findet man für $\Delta t \to 0$ ähnliches Verhalten wie bei (7.4).

$$(7.5a) \qquad E_\lambda(t) = q_1 + q_2\, t + q_3\, t^2 + \ldots$$

$$(7.5b) \quad \left.\frac{dE_\lambda(t)}{dt}\right|_{t\to 0} = q_2$$

Die Verwendung von Spline-Funktionen[*87,88,89,90] ist nützlich bei nicht-äquidistanten Knotenpunkten, die Berechnung beruht aber auch hier nur auf der Differenzenapproximation zwischen zwei Stützstellen. Das kubische Interpolationspolynom ist aber jetzt durch einen glatten Verlauf ausgezeichnet.

$$(7.6a) \quad E_\lambda(t) = S_k(t) = A_k\,(t-t_k)^3 + B_k\,(t-t_k)^2 + C_k\,(t-t_k) + D_k$$

$$(7.6b) \quad S'_k(t_k) = C_k$$

$$(7.6c) \quad S'_{k+1}(t_{k+1}) = 3\,A_k\,(t_{k+1}-t_k)^2 + 2\,B_k\,(t_{k+1}-t_k) + C_k$$

Die Güte der numerischen Berechnung kann am besten nach GREGORY-NEWTON beurteilt werden. Bei sieben (ausgeglichenen und äquidistanten) Extinktionsdaten $E_\lambda(t_i)$ mit i = 0,1,2,...,6 lauten die Beziehungen für die Ableitung $dE_\lambda(t_0)/dt$:

$$(7.7a) \quad dE_\lambda(t_0)/dt = (-3E(t_0)+4E(t_1)-E(t_2))/(2\Delta t)$$

$$(7.7b) \quad dE_\lambda(t_0)/dt = (-11E(t_0)+18E(t_1)-9E(t_2)+2E(t_3))/(6\Delta t)$$

$$(7.7c) \quad dE_\lambda(t_0)/dt = (-25E(t_0)+48E(t_1)-36E(t_2)+16E(t_3)-3E(t_4))/(12\Delta t)$$

$$(7.7d) \quad dE_\lambda(t_0)/dt = (-137E(t_0)+300E(t_1)-300E(t_2)+200E(t_3)-75E(t_4)+12E(t_5))/(60\Delta t)$$

$$(7.7e) \quad dE_\lambda(t_0)/dt = (-147E(t_0)+360E(t_1)-450E(t_2)+400E(t_3)-225E(t_4)+72E(t_5)-10E(t_6))/(60\Delta t)$$

mit: $\Delta t = t_{i+1} - t_i$

Auch hier sollte die Differenz Δt nicht zu klein gewählt werden.

Für die Steigung der Kurve $E_2=E_2(E_1)$ im Punkt $A(E_{10},E_{20})$ (vgl. Kapitel 2.5.2.3) findet man für das Beispiel von Seite 107 (Abb. 7.6) das Ergebnis:

Methode	Δt	$m_{\overline{AB}}$
Differenzenquotient	$3.9\cdot10^{-3}$	-0.027191559
Polynom (3.Grades)	250	-0.027027034
Spline-Funktion		-0.027027130
GREGORY-NEWTON	250	-0.027027025

mit:

$$(7.8)\qquad \left.\frac{dE_2(E_1)}{dE_1}\right|_A = \left.\frac{dE_\lambda}{dE_{\lambda'}}\right|_A = \left.\frac{(dE_\lambda(t_0)/dt)}{(dE_{\lambda'}(t_0)/dt)}\right|_{t\to0} = m_{\overline{AB}}$$

Die Bestimmung von a/a_0 mit Hilfe von Gleichung (2.53a) bzw. (2.53b) und der Iterationsvorschrift (2.54a,b) (vgl. Abschnitt 2.5.2.2, Seite 32) ist bei genügend kleiner Schrittfunktion h iterativ stabil.
Sie kann näherungsweise mit

$$(7.9)\qquad h:= (c(a_{i+1}) - c(a_i))/2 \qquad \text{mit } i=0,1,2,\ldots,n$$

angegeben werden.
Ist der Betrag von a_n mit $|a_n - a_{n-1}| \le \xi$ näherungsweise bekannt, so braucht die Berechnung nicht mit a_0 gestartet zu werden (vgl. Abb. 7.9), sondern kann durch

$$(7.10)\qquad a:= a_0 - b(a_n) - c(a_n)$$

abgeschätzt werden.

K-DIAGRAMM

Berechnung durch sukzessive Approximation a(i+1) = f(a(i),a0,c)

Parameter: x = 0.931 , y = 0.186
Max.Fehler: D = .1E-08
Max.Iterationen: N = 200
Schrittweite: H = 2.0
Intervall: C(a0) = 0 bis C(ØØ) = 100 %

A/A0 %	B/A0 %	C/A0 %	Fehler	Iterationen
100.00000	0.00000	0.00000	0	0
80.29629	17.70370	2.00000	0	41
72.72774	23.27225	4.00000	0	22
67.15193	26.84806	6.00000	0	29
62.60595	29.39404	8.00000	0	30
58.71694	31.28305	10.00000	0	30
55.29372	32.70628	12.00000	0	30
52.22273	33.77726	14.00000	0	33
49.43001	34.56998	16.00000	0	29
46.86418	35.13581	18.00000	0	30
44.48783	35.51216	20.00000	0	29
42.27272	35.72727	22.00000	0	34
40.19691	35.80308	24.00000	0	30
38.24293	35.75706	26.00000	0	30
36.39664	35.60335	28.00000	0	34
34.64635	35.35364	30.00000	0	32
32.98230	35.01769	32.00000	0	33
31.39622	34.60377	34.00000	0	30
29.88105	34.11894	36.00000	0	34
28.43067	33.56932	38.00000	0	31
27.03976	32.96023	40.00000	0	29
25.70365	32.29634	42.00000	0	34
24.41819	31.58180	44.00000	0	24
23.17973	30.82026	46.00000	0	34
21.98496	30.01503	48.00000	0	32
20.83093	29.16906	50.00000	0	37
19.71496	28.28503	52.00000	0	35
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
.	.	.	.	.
5.524341	10.47565	84.00000	0	47
4.797579	9.20242	86.00000	0	46
4.083253	7.91674	88.00000	0	45
3.380394	6.61960	90.00000	0	53
2.688010	5.31199	92.00000	.85856300E-09	56
2.005050	3.99494	94.00000	.72759576E-09	56
1.330369	2.66963	96.00000	.70685928E-08	201
0.662625	1.33737	98.00000	.50386006E-09	174

Abb. 7.9: Iterative Bestimmung von a/a_0 für c(a)=const.

Die Koordinaten des Punktes $B(B_1,B_2)$ mit $B_1=\varepsilon'_B a_0$ und $B_2=\varepsilon_B a_0$ können in Abhängigkeit von den kinetischen Daten S, D und ϕ_1 unter Verwendung von Gleichung (2.48,2.49) mit einer Genauigkeit von $\Delta E_\lambda=\pm 0.004$ ermittelt werden.
Für die Extinktionskoeffizienten ε'_B (bei der Einstrahlungswellenlänge $\lambda'=313nm$) findet man:

Verbindung	$\overline{\varepsilon'_B}$	Spannweite/%
4'Ch-2'Py	2205	6.6
4'Ch-3'Py	6967	2.2
4'Ch-4'Py	3881	3.6

Tabelle 7.4: Extinktionskoeffizient ε'_B

Die Quantenausbeuten wurden mit Hilfe des kinetisch bestimmten Extinktionskoeffizienten $\overline{\varepsilon'_B}$ (cis) berechnet, der Wert ε'_A (trans) wurde unabhängig UV-spektroskopisch bestimmt.

7.4 Reproduktion der Meßergebnisse

Numerische Integration der Gleichungen (2.16a,b,c) bzw. (2.20a,b) (vgl. Tabelle 2.3) nach RUNGE-KUTTA-FEHLBERG mit den experimentell bestimmten Mittelwerten der Konstanten z_{ij} oder der Quantenausbeuten ϕ_1,ϕ_2,ϕ_3 gleicht die Extinktionsdaten der Einzelmessung gut aus (Abb. 7.10).

7.5 Konzentrationsverlauf

Die Bestimmung der Konzentrationen a(t), b(t) und c(t) in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit erfolgte durch numerische Auswertung des Dgl.-Systems (2.16a,b,c). Das Ergebnis ist in den Abb. 7.3c, 7.4c und 7.5c dargestellt (Molenbruch: X_i mit i=A,B,C).

7.6 Produktfolge

Der angenommene Mechanismus wird durch die Form der E-, ED-, EDQ- und K-Diagramme, die kinetische Auswertung und die Isolierung bzw. den spektroskopischen Nachweis der cis-Verbindungen (Spuren) und der Benzo(c)phenanthroline (präparative Ausbeuten: 4´Ch-2´Py Spuren, 4´Ch-3´Py 9%, 4´Ch-4´Py Spuren) bestätigt.

Die Dihydroverbindungen genügen der BODENSTEIN-Hypothese, Spuren waren nur bei 1N-Ph nachweisbar.

Nebenreaktionen waren bei niedrigen Konzentrationen ($a_0 < 1 \cdot 10^{-4}$ mol l^{-1}) nicht zu beobachten, sie überwiegen jedoch im präparativen Maßstab (vgl. Abschnitt 8 und *6), im besonderen bei der Verwendung von polaren Lösungsmitteln.

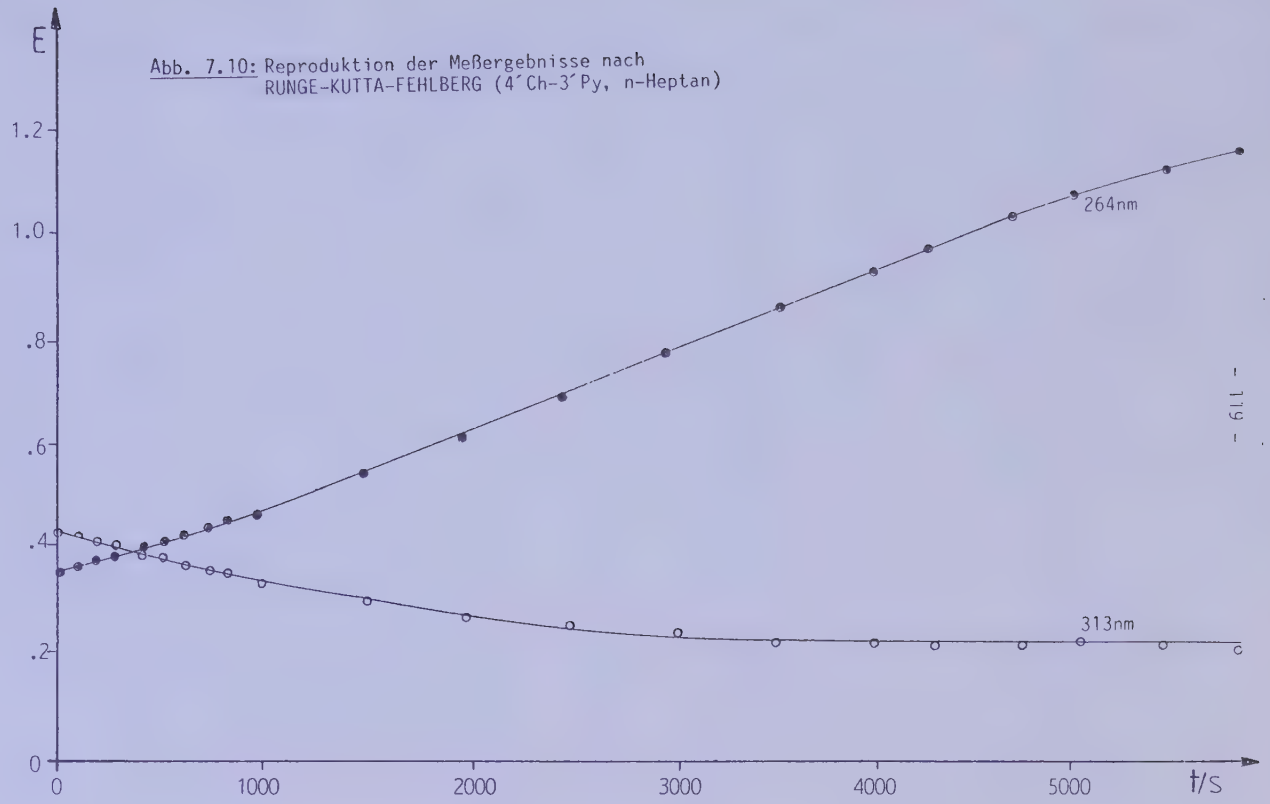


Abb. 7.10: Reproduktion der Meßergebnisse nach RUNGE-KUTTA-FEHLBERG (4´Ch-3´Py, n-Heptan)

8 EXPERIMENTELLE METHODEN

8.1 Chemikalien und Lösungsmittel

Für präparative Zwecke wurden die folgenden Feinchemikalien eingesetzt: Chinolin (Merck-Schuchardt), 4-Methyl-chinolin, Chinolin-4-aldehyd, 2-, 3-, 4-Pyridyl-aldehyd, 4-Chlorpyridin-hydrochlorid (EGA-Aldrich), 2-, 3-Pyridyl-essigsäure-hydrochlorid, 4-Acetyl-pyridin (Janssen) und 1-Naphthaldehyd (Fluka).

Zur Aktinometrie wurde trans-Azobenzol (Merck-Schuchardt) zweimal aus Methanol umkristallisiert.

Chromatographische Methoden wurden mit Kieselgel G (Merck) und Alumina Woelm N-DC (Woelm) durchgeführt.

Für kinetische Untersuchungen wurden Chrysen (Rütgers), Azulen (Janssen), 2.6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (Merck-Schuchardt) und als Lösungsmittel n-Heptan Uvasol® (Merck), n-Heptan (Aldrich, spectrometric grade, 99.9%), Methanol Uvasol® (Merck) und n-Bromhexan (Merck-Schuchardt) verwendet.

Sonstige Chemikalien wurden nach den üblichen Methoden vor dem Gebrauch umkristallisiert. oder destilliert.

8.2 Präparative Methoden

8.2.1 trans-1-(4'Chinolyl)-2-pyridyl-ethene

Die trans-Ethene wurden nach der Methode von BINIECKI und BULACINSKI[*190] dargestellt.

Verbindung	F/°C	(Lit.)	$\lambda_{max.}$/nm	$\tilde{\nu}_{max.})^{+}$/cm^{-1}	ε
4'Ch-2'Py	73	(65-66)	322.5	31000	20000
4'Ch-3'Py	68	(72-73)	318.5	31400	17500
4'Ch-4'Py	125	(115-116)	317.5	31500	15600

$^{+}$) n-Heptan

Tabelle 8.1: Daten der trans 4'-Ch-Py-Derivate[*4]

8.2.2 trans-1-(4'Chinolyl)-2-phenyl-ethen

Diese Verbindung wurde gleichfalls durch $ZnCl_2$-Kondensation[*4,190] dargestellt.

8.2.3 trans-1-Naphthyl-2-phenyl-ethen

Das Derivat wurde durch GRIGNARD-Reaktion von Benzyl-magnesium-bromid mit 1-Naphthaldehyd und anschließende Dehydration[*192] synthetisiert.

Verbindung	F/°C	(Lit.)	$\lambda_{max.}$	$\tilde{\nu}_{max.}/cm^{-1}$	ε +)
1N-Ph	69	(70)	322.5	31000	22600
4'Ch-Ph	90	(92)	320.5	31200	20200

+) n-Heptan

Tabelle 8.2: Daten von 4'-Ch-Ph und 1-N-Ph

8.2.4 cis-Verbindungen

Die Darstellung der cis-Verbindungen durch SHAW-Kondensation[*196,197] von Pyridyl-essigsäuren mit 4-Chinolinaldehyd und anschließende Decarboxylierung (Chinolin/Cu-chromit)[*194,195a,b] bzw. nach MALAN und DEAN[*198] blieb erfolglos.

Die photochemische Synthese und die chromatographische Auftrennung des Reaktionsgemischs wurde mit Toluol, 2-Propanol, Methanol und n-Heptan/Petrolether erprobt.

Die Methode ergab nur bei der Bestrahlung in Toluol Spuren von cis-1-(4'Chinolyl)-2-(3'pyridyl)-ethen (gelbliche Flüssigkeit), hydroxylgruppenhaltige Lösungsmittel führten in der Regel zu braunen Zersetzungsprodukten.

Eluiert wurden zunächst Spuren der trans-Verbindungen (Petrolether), geringe Mengen cis-Derivate/braune Verunreinigungen (Petrolether/Methanol) und schließlich Cyclisierungsprodukte (Methanol).

Entgasung und Variation der Lösungsmittel blieben ohne Erfolg.

8.2.5 Cyclisierungsprodukte

Die Diaza-Chrysene wurden durch Langzeitbestrahlung (1 Woche, Raumtemperatur) in Toluol synthetisiert und säulenchromatographisch gereingt.

Die Ausbeuten waren außerordentlich gering, das Elutionsvermögen, selbst mit Methanol, sehr schlecht.

Die Verbindungen neigten in alkoholischer Lösung zur Verfärbung, nur B e n z o (c)(2.8) p h e n a n t h r o l i n wurde in 9%iger Ausbeute (Lit.[*6a] 10%) in vollkommen farblosen Kristallen erhalten.

Verbindung	Ausbeute	F/°C	(Lit.)
Benzo(c)(2.7)phenanthrolin	Spuren	>250(Z.)	---
Benzo(c)(2.8)phenanthrolin	9%/Toluol	260-261	(258.5-259)*6a
	/Methanol	254-256	
Benzo(c)(2.9)phenanthrolin	Spuren	260-263	---

Tabelle 8.3: Daten der Benzo(c)phenanthroline

Ein Hinweis auf die Bildung von Benzo(c)(2.10)phenanthrolin*6a wurde experimentell nicht gefunden.

8.2.6 Alternative Synthesemethoden

Weitere Darstellungsverfahren für 1,2-Diarylethene sind in der Literatur*191,193 zu finden, dort werden auch Hinweise auf weitere Cyclisierungsverfahren*186,187,188,189,191 gegeben.

8.3 Kinetische Methoden

Spezielle Verfahrensweisen wurden in den Kapiteln 2 bis 7 angegeben, die numerischen Methoden wurden in Kapitel 2 behandelt.

8.3.1 Apparatur und Spektroskopie

Die Bestrahlungsapparatur für die kinetische Untersuchung von Photoreaktionen ist in Abb. 8.2, die Anordnung der Küvetten im Küvettenhaus in Abb. 8.1 schematisch dargestellt.
Darüberhinaus wurden kinetische und spektroskopische Messungen mit den Spektralphotometern PM 6 und DMR 21 (Zeiss) durchgeführt.

Die Apparatur besteht im wesentlichen aus Bauteilen zur Aufnahme des Reaktionsspektrums bzw. zur Registrierung der Extinktionsänderungen bei ausgewählten Wellenlängen, Steuer- und Regeleinheiten zur Kontrolle der Temperatur, der Wellenlänge und der Bestrahlungszeiten, stabilisierten Netzteilen zur Versorgung des Spektrometers und der Quecksilberhöchstdrucklampe, sowie optischen Teilen zur Aussonderung der Bestrahlungswellenlänge $\lambda' = 313$nm.

Einzeln sind zu nennen: Für photokinetische Untersuchungen umgerüstetes Unicam 700 Recording Spectrophotometer (Unicam), Küvettenhaus (Eigenbau), Gittermonochromator M25 (SA-Jobin-Yvon) mit Schrittmotor (Abb. 8.1,(M)), Lampen-Versorgung und Lampengehäuse (LA) (Zeiss).

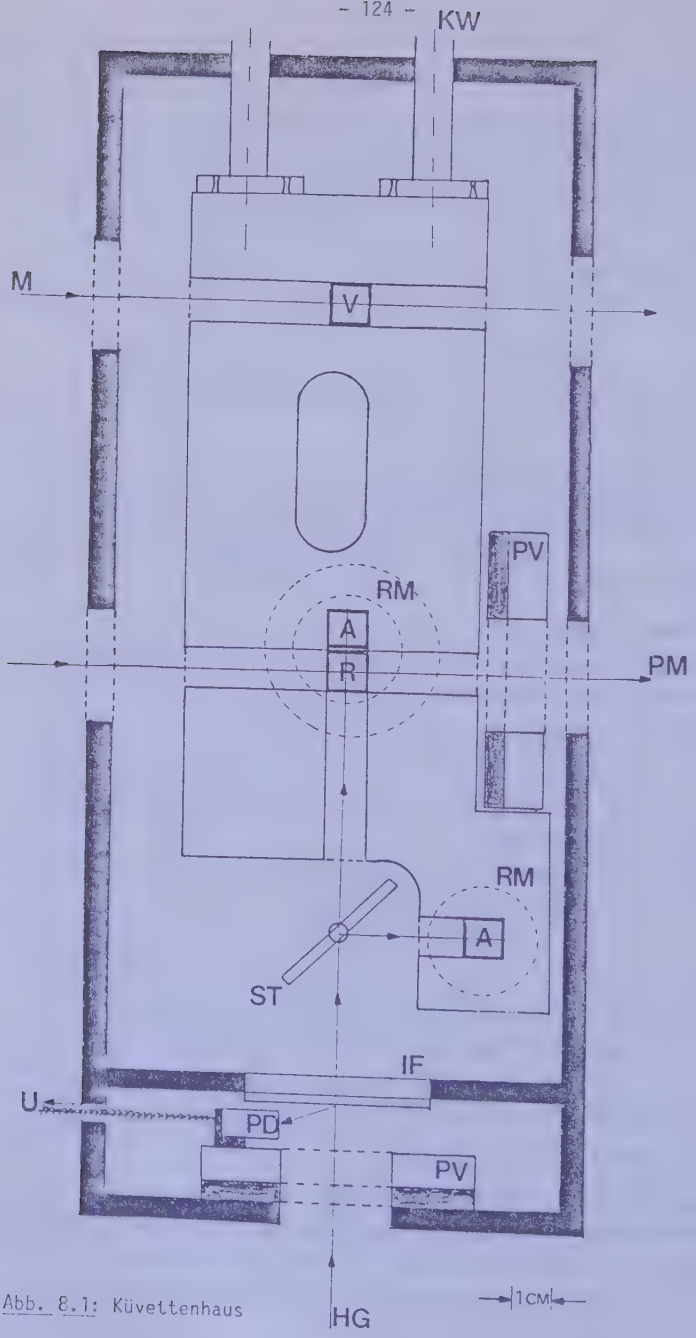


Abb. 8.1: Küvettenhaus

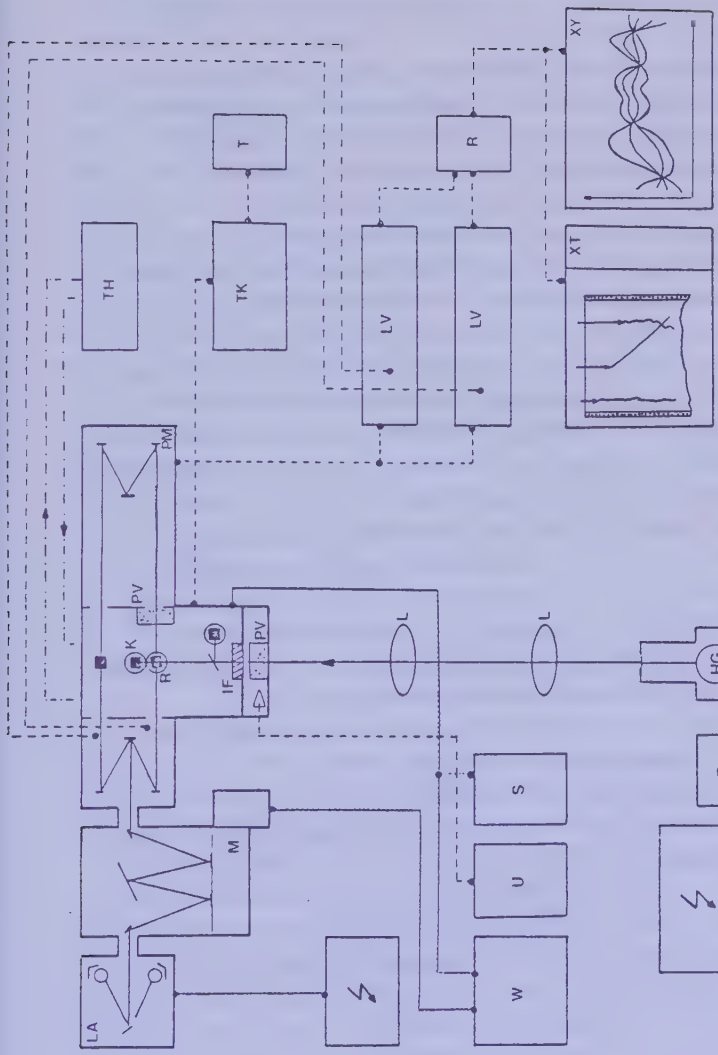


Abb. 8.2: Apparatur für photokinetische Untersuchungen

Wellenlängensteuerung (W) (Microprocessor Scan Controller Model 98009, Instruments SA), Viersicht-Reaktor- (R) und Aktinometer-Küvetten (K) (Hellma), deren Inhalt während der Bestrahlung magnetisch gerührt wurde.

Der vom Photomultiplier (PM) gelieferte Photostrom wurde verstärkt (LV) (Lock-In Amplifier Model 128A, EG&G Princeton Applied Research), einem Ratiometer (R) zugeführt und die Transmission digital oder analog mit dem Kompensograph-XY (XY) (Siemens) bzw. Kompensationsschreiber Serie 2000 (XT) (Linseis) registriert.

Das Bestrahlungslicht wurde mit den Quecksilber-Hochdruck- bzw. Höchstdrucklampen (HG) St75 (Original Hanau) bzw. HBO 200W/2 (Osram) erzeugt. Die Lampen wurden mit stabilisiertem Gleichstrom, Netzgerät TNQ 500 und Zündgerät 450 (Z) (Heinzinger), betrieben.

Das abgestrahlte Licht (I_0=0.4 bis $1.8 \cdot 10^{-10}$ mol cm^{-2} s^{-1}) wurde im wassergekühlten Lampengehäuse (HG) mit einem Parabolspiegel gebündelt, über das Linsensystem (L) (f=2.80mm) geführt und parallel über wechselseitig geöffnete Photoverschlüsse (PV) auf ein Interferenzfilter (IF) UV-PIL (Zeiss) abgebildet.

Die Ausblendung eines Teils des monochromatischen Lichts mit Hilfe eines Strahlenteilers auf eine zweite Aktinometerküvette bewährte sich ebenso nicht, wie das Zwischenschalten einer mit destilliertem Wasser bzw. verdünnter $CuSO_4$-Lösung gefüllten Wärmeschutzküvette in den Strahlengang, da der Strahlungsverlust bei den langsam reagierenden Verbindungen zu lange Bestrahlungszeiten erforderte.

Die Bestrahlungszeiten wurden automatisch durch eine mikroprozessorgesteurte Uhr (U) (Eigenbau) in Intervallen von 125, 250, 500, ... s geregelt, die gleichzeitig die Photoverschlüsse (PV), die Wellenlängensteuerung (W) und die Registrierung der Reaktionsspektren überwachte.

Die Temperaturkontrolle (TK) erfolgte mit Hilfe eines Thermostats (TH) Typ FJ (Haake), eines Thermoelements in der Reaktorküvette (R), der Referenztemperatur 37°C (T), einem Digitalthermometer Typ 20 (Control and Readout Ltd.) und dem Steuer- und Anzeigegerät (TK) (Knauer). Eine Eichung der Temperatur war nur einmal zu Beginn der Untersuchung notwendig, sie wurde mit einem Thermometer Typ Bistabil-Eterna (0-100°C, Teilung 0.1°C) (Brand) durchgeführt.

8.3.2 Meßverfahren

Die Lichtintensität der Quecksilberhochdrucklampe St75 erwies sich zur Verfolgung des gesamten Reaktionsverlaufs als zu gering, es konnte damit nur die trans→cis-Isomerisierung beobachtet werden. Die Quecksilberhöchstdrucklampe HBO 200W/2 erbrachte wesentlich höhere Bestrahlungsleistungen, reagierte aber außerordentlich empfindlich auf Schwankungen in der Kühlwasserversorgung. Die Lebensdauer bei konstanter Quantenbestrahlungsstärke I_0 betrug etwa 250 h. Lichtverluste traten auch durch Hitzeeinwirkung auf den Parabolspiegel und das Lampengehäuse ein.

Zur besseren Ausleuchtung der Reaktor- und Aktinometerküvetten bzw. zur Förderung der Durchmischung der Reaktionslösung wurden die Küvetten nur halb gefüllt (V=2ml).

Es erwies sich als notwendig, die gleichartige Füllung von Reaktor- und Aktinometerküvetten durch Wägung sicherzustellen, da geringste Unterschiede der Volumina in beiden Küvettentypen zu großen Auswertungsfehlern führen.

Das Aktinometer (Azobenzol/Methanol) kann nach Gebrauch wiederverwendet (vgl. Kapitel 3) werden.

Ein typischer Bestrahlungsplan ist

t/h	Meßverfahren
0-0.5	"Einbrennen" von Spektrometer und Quecksilberlampe
0.5-1.0	Aktinometrie und Auswertung
1.0-1.5	Wiederholung der Aktinometrie bei fehlerhafter Messung oder Lampenschwankungen
bis 6.0	Aufnahme des Reaktionsspektrums bzw. digitale Registrierung der Extinktion (Transmission) bei 10 ausgewählten Wellenlängen und der Bestrahlungszeiten
6.0-6.5	Aktinometrie (Kontrollmessung)

Um aussagekräftige kinetische Daten zu erhalten, sind regelmäßig mehr als 30 Spektren bzw. Extinktions- und Zeitdaten zu registrieren. Zwischenwerte können durch Ausgleichsrechnung bzw. Interpolation bestimmt werden.

Aus den Reaktionsspektren ist zu ersehen, daß die hier untersuchten Photofolgereaktionen durch Spektralbereiche ausgezeichnet sind, in denen die Spektren stark überlappen oder nur geringe Extinktionsänderungen auftreten.

Da auch diese Bereiche bei komplizierten Mechanismen zur kinetischen Analyse herangezogen werden müssen, ist die digitale Datenerfassung vorzuziehen.

Die Aufnahme des ganzen Spektrums und die Unterbrechung der Bestrahlung dauerte durchschnittlich jeweils etwa 3 Minuten.

Die Variation der Konzentrationen der Ausgangsverbindungen war wegen der großen Unterschiede der Extinktionskoeffizienten von trans-Ethenen und Cyclisierungsprodukten bei einer konstanten Schichtdicke von d=1cm auf einen sehr engen Bereich beschränkt.

Die Anfangskonzentrationen a_0 (trans-Ethen) lagen im Mittel bei $2.5 \cdot 10^{-5}$ mol l^{-1}. Höhere Konzentrationen führten im besonderen bei der Bestrahlung des 1-(4´Chinolyl)-2-(4´pyridyl)-ethen zur frühzeitigen Abscheidung von Reaktionsprodukten. Von den trans-Derivaten war das 1-(4´Chinolyl)-2-(3´pyridyl)-ethen in n-Heptan nur schwer in Lösung zu bringen.

Die Lösungsmittel wurden vor dem Gebrauch mit Luft gesättigt, n-Bromhexan-haltige Reaktionsansätze wurden erst kurz vor der kinetischen Messung hergestellt.

Spektroskopiert wurde gegen die reinen Lösungsmittel n-Heptan bzw. Methanol, bei Verwendung von n-Bromhexan wurde die Vergleichsküvette mit n-Heptan gefüllt.

Lösungen und Lösungsmittel wurden in der Dunkelheit aufbewahrt, die Stabilität von gelösten trans-Derivaten betrug in Methanol bei vollkommenem Lichtausschluß nur etwa einen Monat. Lösungen in n-Heptan erwiesen sich als inert, n-Bromhexan neigt bei Anwesenheit von Sauerstoff und Lichteinwirkung zur Gelbfärbung.

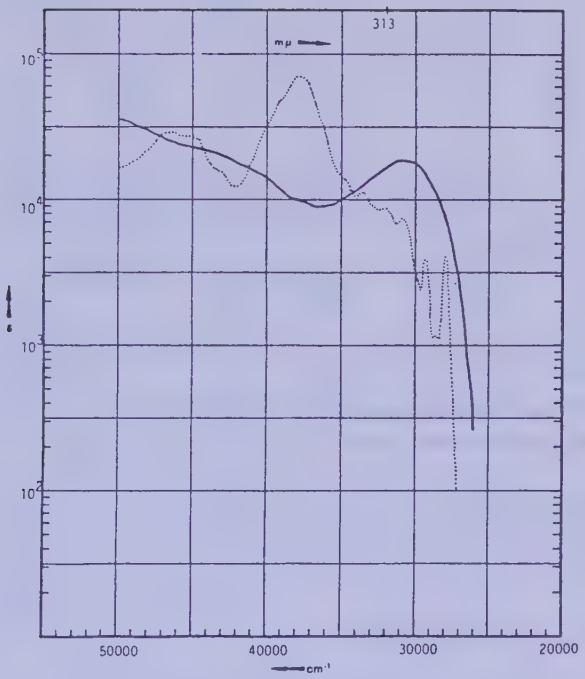


Abb. 8.3: Elektronenanregungsspektren (Methanol)
(a) ——: trans-1-(4'Chinolyl)-2-(3'pyridyl)-ethen*4
(b) ····: Benzo(c)(2.8)phenanthrolin*6a,6b

8.4 Spektroskopische Daten der Cyclisierungsprodukte

Die Absorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten der Cyclisierungsprodukte sind in Tabelle 8.4 verzeichnet.

Die Elektronenanregungsspektren von Chrysen, Benzo(i)phenanthridin und Benzo(c)(2.8)phenanthrolin wurden bereits in der Literatur[*6b] angegeben.

Die Spektren der trans-1-(4´Chinolyl)-2-(X´pyridyl)-ethene sind bei LINKE[*4] zu finden.

8.5 Normen

Die photochemischen und photokinetischen Daten sind unter Berücksichtigung der "Recommended Standards for Reporting Photochemical Data (IUPAC)" [*85] angegeben.

In den kinetischen Gleichungen wurde weitgehend die von MAUSER[*36] empfohlene Nomenklatur verwendet.

Optische und spektroskopische Normen sind in DIN 1349, 5031 und 32635[*199] verzeichnet.

Für den Extinktionskoeffizienten wurden nach WIGFIELD[*200] "Extinktionseinheiten" verwendet, die SI-Einheit ist $m^2 mol^{-1}$ bzw. $cm^3 \mu mol^{-1}$.

Die Quantenbestrahlunsstärke ist in mol cm^{-2} s^{-1} (bzw. Einstein cm^{-2} s^{-1}, 1 Einstein = 1 mol Quanten) verzeichnet, SI-Einheit ist W m^{-2}.

Chrysen		Benzo(i)-phenanthrolin		Benzo(c)(2.7)-phenanthrolin		Benzo(c)(2.8)-phenanthrolin		Benzo(c)(2.8)-phenanthrolin		Benzo(c)(2.9)-phenanthrolin	
$\tilde{\nu}/cm^{-1}$	ε	$\tilde{\nu}/cm^{-1}$	ε	$\tilde{\nu}/cm^{-1}$	ε	$\tilde{\nu}/cm^{-1}$	ε	$\tilde{\nu}/cm^{-1}$	ε	$\tilde{\nu}/cm^{-1}$	ε
51800	10600							46400	29000		
45000	14400	45700	38500					45300	27500		
		44700	39500								
41400	9000	42200	23000								
38800	34000	38700	70000	39100	54000					39100	35400
		38000	85000	37880	54000	37900	64000	37800	71000	38000	39950
37400	65000	37600	103000								
35600	6000										
34100	5600							35300	15400		
		33300	10200			33600	9560	33600	11000		
32800	6100					32600	8620				
								32000	8450		
31400	6100	31800	12600	31850	8080						
						31150	7030				
		30600	12800					30800	7400		
				29410	5760	29600	3520	29400	3950	29300	5780
29100	195	29100	4200			28740	1700	28700	1150		
28500	160	28300	1350	28100	4100	28170	3870	28000	4000	27900	4690
27700	200	27700	3400	27400	3660						
n-Heptan *6b		Ethanol *6b		n-Heptan		n-Heptan		Ethanol *6b		n-Heptan	

Abb. 8.4: Spektroskopische Daten

9 ZUSAMMENFASSUNG

trans-1-(4'Chinolyl)-2-(X'pyridyl)-ethene (X'=2', 3', 4') reagieren bei direkter Anregung in den S_1-Zustand und Anwesenheit von Oxydationsmitteln in einer Photofolgereaktion

$$\text{trans}^* \underset{\Phi_2}{\overset{\Phi_1}{\rightleftharpoons}} \text{cis}^* \xrightarrow[(-H_2O_2)]{\Phi_3 \ (+O_2)} \text{Benzo(c)phenanthrolin}$$

unter reversibler Photoisomerisierung und Photodehydrocyclisierung.
Die kinetische Auswertung erfolgte durch formale Integration nach MAUSER.
Effiziente Isomerisierung erfolgt im besonderen in Methanol und n-Bromhexan/n-Heptan durch induziertes ISC über den Triplett- und p_0-Zustand, Cyclisierung wird praktisch nur in n-Heptan/O_2 und n-Bromhexan/n-Heptan/O_2 beobachtet.
Der Ringschluß (S_1^*(cis)→S_1^*(Dihydro-benzo(c)phenanthrolin) ist in Methanol deutlich verlangsamt.
Unter präparativen Bedingungen waren die cis-Ethene und die Benzo(c)-phenanthroline nur in Spuren oder geringen Ausbeuten (<10%) zu erhalten.
Da die vollständige photokinetische Analyse die Kenntnis der Extinktionskoeffizienten bei der Einstrahlungswellenlänge voraussetzt, wurde erstmals ein numerisches Verfahren für diesen Reaktionstyp entwickelt, um ε'_B zu bestimmen.
Die Methode wurde für Stilben und die drei isomeren 1-(4'Chinolyl)-2-(X'pyridyl)-ethene (n-Heptan/O_2) erprobt.
In n-Bromhexan/n-Heptan war wegen hoher Lösungsmittelabsorption (E>1.5), in Methanol infolge der geringen Reaktionsumsätze, nur die Bestimmung von Φ_1 möglich.
Das Reaktionsverhalten des 3'Py-Derivats ähnelt dem 1-(1'Naphthyl)-2-phenyl-ethen. Die Cyclisierungsquantenausbeuten Φ_3 der cis-2'Py- und cis-4'Py-Verbindungen sind groß und vergleichbar mit denen der verwandten 1,2-Di-pyridyl-ethene.
Für die heterocyclischen trans-Ethene wird ein gemischter S-/T-Mechanismus diskutiert, wobei durch die Chinolyl-Substitution der Triplett-Weg weitgehend überwiegt.

I.1 Verzeichnis der Abbildungen
I.2 Verzeichnis der Tabellen
II Literaturverzeichnis

I VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN UND TABELLEN

I.1 Abbildungen

		Seite
1.1	Reaktionen der 1-(4'Chinolyl)-2-pyridyl-ethene	3
1.2	Photofolgereaktion des 1-(4'Chinolyl)-2-(3'pyridyl)-ethen; Reaktionsspektrum, n-Heptan	5
2.1	Reaktionsspektrum der Photoisomerisierung und Photodehydrocyclisierung von 1-(4'Chinolyl)-2-phenyl-ethen	21
2.2	K- und E-Diagramme	22
2.3	ED- und EDQ-Diagramme	23
2.4	Affine Punktabbildung	28
2.4a	Affine Transformation der Punkte des E-Diagramms (Urbild) in das K-Diagramm (Bild)	29
2.5	K-Diagramm Typ I	31
2.6	K-Diagramm Typ II	31
2.7	E-Diagramm und graphische Konstruktion von B	34
2.8	Konzentrationsverlauf der Photoisomerisierung und Photodehydrocyclisierung von trans-Stilben	36
2.9	E-Diagramm (Stilben)	37
2.10	Flußdiagramm (numerische Methoden)	41
3.1	Azobenzol-Aktinometer (Reaktionsspektrum)	47
3.2	Auswertungsprotokoll	49
4.1	Potentialenergie-Diagramm (Stilben)	52
4.2	Mechanismen der direkten Stilben-Photoisomerisierung	53
4.3	Potentialenergie-Diagramm (Naphthyl-phenyl-ethen)	56
4.4	Rotamere des 1-(1'Naphthyl)-2-phenyl-ethen	57
4.5	Reaktionsspektrum des 1-(1'Naphthyl)-2-phenyl-ethen; n-Heptan	58
4.6a	Desaktivierung der Singulett-Zustände; Pyridin	59
4.6b	Desaktivierung der Singulett-Zustände; Dipyridyl-ethene	59
4.7	Reaktionsspektrum 1-(4'Chinolyl)-2-(3'pyridyl)-ethen; Methanol	63
4.8	Singulett-Mechanismus	68
4.9	Triplett-Mechanismus	68
4.10	Singulett-Triplett-Mechanismus	69
4.11	Gestörter Singulett-Triplett-Mechanismus	69

		Seite
4.12	CT-Mechanismus bei Anwesenheit aromatischer Brom-verbindungen	72
4.13	Isomerisierung in Anwesenheit aliphatischer Schweratom-Quencher	72
4.14	Isomerisierung in Anwesenheit anorganischer Halogenide	72
4.15	Quench-Diagramm, Enhancement-Diagramm	73
4.16	STERN-VOLMER-Diagramm (1N-Ph, 4´Ch-Ph)	76
4.17	STERN-VOLMER-Diagramm (4´Ch-2´Py, 4´Ch-3´Py, 4´Ch-4´Py)	76
4.18	n-Bromhexan induzierte Reaktionsquantenausbeute	77
5.1a	Mechanismus der Photodehydrocyclisierung	83
5.1b	Kinetik der 4a,4b-DHP-Oxydation	83
5.2	Reaktionsspektrum 4´Ch-2´Py; n-Heptan	87
5.3	Reaktionsspektrum 4´Ch-4´Py; n-Heptan	89
6.1	Reaktionsspektrum 4´Ch-3´Py; Methanol	93
7.1	ED-Diagramm 4´Ch-3´Py	96
7.2	EDQ-Diagramm 4´Ch-3´Py	97
7.3a	E-Diagramm 4´Ch-2´Py	100
7.3b	Kinetische Daten und Quantenausbeuten	101
7.3c	Konzentrationsverlauf	101
7.4a	E-Diagramm 4´Ch-3´Py	102
7.4b	Kinetische Daten und Quantenausbeuten	103
7.4c	Konzentrationsverlauf	103
7.5a	E-Diagramm 4´Ch-4´Py	104
7.5b	Kinetische Daten und Quantenausbeuten	105
7.5c	Konzentrationsverlauf	105
7.6	Auswertung der Photofolgereaktion (4´Ch-2´Py, n-Heptan) durch formale Integration	107
7.7	Reaktionsspektrum 4´Ch-3´Py; n-Heptan/n-Bromhexan	109
7.8	Reaktionsspektrum 4´Ch-3´Py; 100% n-Bromhexan	111
7.9	Iterative Bestimmung von a/a_0 für c(a)=const.	114
7.10	Reproduktion der Meßergebnisse nach RUNGE-KUTTA-FEHLBERG	119
8.1	Küvettenhaus	124
8.2	Apparatur für photokinetische Untersuchungen	125
8.3	Elektronenanregungsspektren (Methanol); trans-4´Ch-3´Py und Benzo(c)(2.8)phenanthrolin	129

I.2 Tabellen

		Seite
1.1	Synthese von Diaza-Chrysenen	7
2.1	Kinetische Gleichungen für einheitliche Photoreaktionen	11
2.2	Irreversible zweistufige Photofolgereaktion	14
2.3	Zweistufige Photofolgereaktion mit erstem reversiblem Schritt	15
4.1	Quantenausbeuten der Stilben-Isomerisierung	52
4.2	Fluoreszenz-, Isomerisierungs- und Cyclisierungs-quantenausbeuten der Naphthyl-phenyl-/Di-naphthyl-ethene	55
4.3	Photokinetische Daten ausgewählter Monoaza- und Diaza-ethene	61
4.4	Quantenausbeuten der trans-cis-/cis-trans-Isomerisierung	64
4.5	Quantenausbeuten der trans-cis-Isomerisierung in n-Bromhexan/n-Heptan	66
4.6	Auswertung von Gleichung (4.20)	77
4.7	Thermische Stilben-Isomerisierung	79
7.1	Fehler $\pm\Delta I_0$ in Abhängigkeit von E_∞	95
7.2	Spur (S) und Determinante (D) der Photofolgereaktion der 1-(4´Chinolyl)-2-(X́pyridyl)-ethene (n-Heptan)	99
7.3	Quantenausbeuten (Übersicht)	106
7.4	Extinktionskoeffizient ε'_B	117
8.1	Daten der trans-4´Ch-Py-Derivate	121
8.2	Daten von 4´Ch-Ph und 1-N-Ph	122
8.3	Daten der Benzo(c)phenanthroline	123
8.4	Spektroskopische Daten	131

II Literaturverzeichnis

*1 a) H.H.PERKAMPUS, G.KASSEBEER
J.Lieb.Ann.Chem. 696, 1 (1966)

b) H.H.PERKAMPUS, J.V.KNOP, A.KNOP, G.KASSEBEER
Z.Naturforsch. 22a, 1419 (1967)

c) H.H.PERKAMPUS
Z.Naturforsch. 22a, 1430 (1967)

d) H.H.PERKAMPUS, J.V.KNOP, A.KNOP
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 72, 623 (1968)

*2 L.A.SUMMERS
Adv.Heterocycl.Chem. 22, 1 (1978)

*3 a) H.H.PERKAMPUS, P.SENGER
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 67, 876 (1963)

b) H.H.PERKAMPUS, G.KASSEBEER, P.MÜLLER
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 71, 40 (1967)

c) H.FEHN, H.H.PERKAMPUS
Tetrahedron 34, 1971 (1978)

*4 W.LINKE
Diplomarbeit, Düsseldorf (1980)

*5 E.V.BLACKBURN, C.J.TIMMONS
Quart.Rev. 23, 482 (1969)

*6 a) C.E.LOADER, C.J.TIMMONS
J.Chem.Soc.(C) 1968, 330 ;Studies in Photochemistry Part VI

b) C.E.LOADER, C.J.TIMMONS
in: DMS UV-Atlas Organischer Verbindungen
UV-Spektrum Nr. H22/26 Benzo(c)(2.8)phenanthrolin
Hrsg. v.: H:H:PERKAMPUS, I.SANDEMAN, C.J.TIMMONS
London,Weinheim (1971)

c) M.V.SARGENT, C.J.TIMMONS
J.Chem.Soc.(A) 1964, 5544 ;Part I

d) C.E.LOADER, C.J.TIMMONS
J.Chem.Soc.(C) 1966, 1078 ;Part II

e) C.E.LOADER, C.J.TIMMONS
J.Chem.Soc.(C) 1967, 1343 ;Part III

f) C.E.LOADER, C.J.TIMMONS
J.Chem.Soc.(c) 1967, 1457 ;Part IV

g) C.E.LOADER, C.J.TIMMONS
J.Chem.Soc.(c) 1967, 1677 ;Part V

h) E.V.BLACKBURN, C.E.LOADER, C.J.TIMMONS
J.Chem.Soc.(C) 1968, 1576 ;Part VII

i) E.V.BLACKBURN, C.E.LOADER, C.J.TIMMONS
J.Chem.Soc.(C) 1970, 163 ;Part VIII

k) E.V.BLACKBURN, C.J.TIMMONS
J.Chem.Soc.(C) 1970, 172 ;Part IX

*7 a) G.SMETS, M.VAN MEERSSCHE et.al.
J.Org.Chem. 45, 1557 (1980)

b) J.VANSANT, S.TOPPET, G.SMETS et.al.
J.Org.Chem. 45, 1565 (1980)

*8 G.S.HAMMOND, J.SALTIEL, A.A.LAMOLA, N.J.TURRO, J.S.BRADSHAW, D.O.COWAN, R.C.COUNSELL, V.VOGT, CH.DALTON
J.Amer.Chem.Soc. 86, 3197 (1964)

*9 a) J.SALTIEL, E.D.MEGARITY
J.Amer.Chem.Soc. 91, 1265 (1969)

b) J.SALTIEL, E.D.MEGARITY
J.Amer.Chem.Soc. 94, 2742 (1972)

c) J.SALTIEL, A.MARIMARI, D.W.L.CHANG, J.C.MITCHENER, E.D.MEGARITY
J.Amer.Chem.Soc. 101, 2982 (1979)

d) J.SALTIEL, J.T.D'AGOSTINO
J.Amer.Chem.Soc. 94, 6445 (1972)

e) J.SALTIEL et.al.
Pure Appl. Chem. 41, 559 (1975)

*10 a) E.FISCHER
Temperature Dependence of Photoisomerization;Part I
J.Amer.Chem.Soc. 82, 3249 (1960)

b) S.MALKIN, E.FISCHER
J.Phys.Chem. 66, 2482 (1962) ;II

c) M.KAGANOVICH, G.FISCHER, E.FISCHER, CH.GOEDICKE, H.STEGEMEYER
Z.Phys.Chem.(N.F.) 76, 79 (1971) ;VII

d) S.MALKIN, E.FISCHER
J.Amer.Chem.Soc. 68, 1153 (1964) ;III

e) K.A.MUSZKAT, D.GEGIOU, E.FISCHER
J.Amer.Chem.Soc. 89, 4814 (1967) ;IV

f) D.GEGIOU, K.A.MUSZKAT, E.FISCHER
J.Amer.Chem.Soc. 90, 3907 (1968) ;V

g) D.GEGIOU, K.A.MUSZKAT, E.FISCHER
J.Amer.Chem.Soc. 90, 12 (1968) ;VI

h) T.WISMONSKI-KNITTEL, G.FISCHER, E.FISCHER
J.Chem.Soc. Perkin II 1974,1930 ;VIII

i) T.WISMONSKI-KNITTEL, E.FISCHER
J.Chem.Soc. Perkin II 1979, 449 ;IX

*11 a) F.B.MALLORY, C.S.WOOD, et. al.
J.Amer.Chem.Soc. 84, 4361 (1962)

b) F.B.MALLORY, J.T.GORDON, C.S.WOOD
J.Amer.Chem.Soc. 85, 828 (1963)

c) F.B.MALLORY, C.S.WOOD, J.T.GORDON
J.Amer.Chem.Soc. 86, 3094 (1964)

d) C.S.WOOD, F.B.MALLORY
J.Org.Chem. 29, 3373 (1964)

*12 a) D.J.S.BIRCH, J.B.BIRKS
Chem.Phys.Lett. 38, 432 (1976)

b) J.B.BIRKS
Chem.Phys.Lett. 38,437 (1976)

c) J.B.BIRKS
Photochem.Photobiol. 24, 287 (1976)

d) J.B.BIRKS
Chem.Phys.Lett. 54, 430 (1978)

*13 a) H.STEGEMEYER
Z.Naturforsch. 17b, 153 (1962)

b) H.STEGEMEYER
J.Phys.Chem. 66, 2555 (1962)

*14 a) H.GÖRNER, D.SCHULTE-FROHLINDE
J.Phys.Chem. 83, 3107 (1979)

b) H.GÖRNER, D.SCHULTE-FROHLINDE
J.Molec.Struct. 84, 227 (1982)

*15 a) E.LIPPERT
Z.Phys.Chem.(N.F.) 42, 125 (1964)

b) K.KRÜGER, E.LIPPERT
Z.Phys.Chem. (N.F.) 66, 293 (1969)

*16 a) W.M.MOORE, D.D.MORGAN, F.R.STERMITZ
J.Amer.Chem.Soc. 85, 829 (1963)

b) F.R.STERMITZ
Org.Photochem. 1,247 (1967)

*17 a) J.SALTIEL, J.DAGOSTINO, E.D.MEGARITY, L.METTS, K.R.NEUBERGER, M.WRIGHTON, O.C.ZAFIRIOU
Org.Photochem. 3, 1 (1973)

b) J.SALTIEL, J.L.CHARLTON
cis-trans Isomerization of Olefins
in: Rearrangements in Ground and Excited States
Hrsg.: P. DE MAYO, New York 1980, 25

*18 P.BORTOLUS, G.GALIAZZO
J.Photochem. 2, 361 (1973/74)

*19 G.FISCHER, E.FISCHER
Mol.Photochem. 6, 463 (1974)

*20 a) N.P.KOVALENKO, YU.B.SHEKK, L.YA.MALKES, M.V.ALFIMOV
Bull.Acad.Sci.USSR 1975, 235

b) N.P.KOVALENKO, M.V.ALFIMOV, A.ABDUKADIROV, YU.B.SHEKK
Bull.Acad.Sci.USSR 1979, 1164

*21 a) U.MAZZUCATO
Pure Appl.Chem. 54, 1705 (1982)

b) G.FAVARO, U.MAZZUCATO, F.MASETTI
J.Phys.Chem. 77, 601 (1973) ;Excited State Reactivity of Aza Aromatics Part I

c) G.BARTOCCI, P.BORTOLUS, U.MAZZUCATO
J.Phys.Chem. 77, 605 (1973) ;II

d) P.BORTOLUS, G.BARTOCCI, U.MAZZUCATO
J.Phys.Chem. 79, 21 (1975) ;III

e) G.FAVARO, F.MASETTI, U.MAZZUCATO
J.Phys.Chem. 79, 2785 (1975) ;IV

f) G.BARTOCCI, U.MAZZUCATO, P.BORTOLUS
J.Photochem. 6, 309 (1976/77) ;VI

g) G.BARTOCCI, G.FAVARO
J.Photochem. 11, 79 (1979) ;VII

h) G.BARTOCCI, G.FAVARO, G.G.ALOISI
J.Photochem. 13, 165 (1980) ;VIII

i) G.BARTOCCI, U.MAZZUCATO, F.MASETTI
J.Phys.Chem. 84, 847 (1980) ;IX

*22 a) L.PEDERSEN, D.G.WHITTEN, M.T.MC CALL
Chem.Phys.Lett. 3, 569 (1969)

b) D.G.WHITTEN, M.T.MC CALL
Tetrahedron Lett. 1968, 2755

c) D.G.WHITTEN, M.T.MC CALL
J.Amer.Chem.Soc. 91, 5097 (1969)

d) D.G.WHITTEN, Y.J.LEE
J.Amer.Chem.Soc. 94, 9142 (1972)

*23 K.A.MUSZKAT, S.SHARAFI-OZERI
Chem.Phys.Lett. 42, 99 (1976)

*24 a) S.V.KESSAR, P.S.Pahwa et.al.
Ind.J.Chem. 16B, 92 (1978)

b) W.M.WALEY, M.MEADOW
J.Org.Chem. 19, 661 (1954)

c) J.W.ARMIT, R.ROBINSON
J.Chem.Soc. 1925, 1608

d) J.W.COOK, W.H.S.THOMSON
J.Chem.Soc. 1945, 395

e) S.V.KESSAR, B.S.DHILLON, G.S.JOSHI
Ind.J.Chem. 11, 624 (1973)

f) J.V.CRAWFORD
Azachrysenes, in: C.F.H.ALLEN, Six-membered Heterocyclic Nitrogen Compounds with four condensed Rings, London (1951)

*24 g) R.S.W.BRAITHWAITE, G.K.ROBINSON
J.Chem.Soc. 1962, 3671

h) A.OHTA et.Al.
Chem.Pharm.Bull. 27, 2596 (1979)

i) K.W.GOPINATH, T.R.GOVINDACHARI, S.RAJAPPA
Tetrahedron 8, 291 (1960)
V.M.CLARK, A.COX
Tetrahedron 22, 3421 (1966)

*25 M.SCHOLZ, F.DIETZ, M.MÜHLSTÄDT
Z.Chem. 7, 329 (1967)

*26 R.H.MARTIN
Angew.Chem. 86, 727 (1974)

*27 F.DIEDERICH, H.A.STAAB
Angew.Chem. 90, 383 (1978)

*28 a) J.E.SAXTON, M.F.GRUNDON
The Alkaloids Vol. 1-12, London
The Royal Society of Chemistry Specialist Periodical Reports

b) T.KAMETANI, K.FUKUMOTO
Acc.Chem.Res. 5, 212 (1981)

*29 a) L.L.NAGORNAYA, L.YA.MALKES, L.V.SHUBINA
Opt.Spectr. USSR 12, 58 (1962)

b) L.L.NAGORNAYA, L.YA.MALKES, L.V.SHUBINA
Opt.Spectr. USSR 12, 360 (1962)

c) R.N.NURMUKHAMETOV, L.L.NAGORNAYA
Opt.Spectr. USSR 18, 55 (1965)

*30 a) H.GOLD, H.THEIDEL
Optische Aufheller und Fluoreszenzfarbstoffe,
Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Weinheim (1979)

b) R.E.FAVRIS
Stilbene Dyes; in: KIRK-OTHMER, Encyklopedia
of Chemical Technology, New York (1983)

*31 a) R.WEGLER, L.EUE
Chemie der Planzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel
Berlin, Heidelberg, New York (1970)

b) U.KUHNEN, H.GÜSTEN
Z.Naturforsch. 29b, 137 (1974)

*32 R.BRÜNNER, A.E.OBERTH, G.PICK, G.SCHEIBE
Z.Elektrochem. 62, 132 (1958)

*33 a) E.FISCHER
Fortschr.chem.Forsch. 7, 605 (1967)

b) D.L.ROSS, J.BLANC
Photochromism by cis-trans Isomerization
in: G.H.BROWN, Photochromism, A.WEISSBERGER (ed.)
Techniques of Chemistry, Vol. III
New York, London, Sydney, Toronto (1971)

c) R.EXELBY, R.GRINTER
Chem.Rev. 65, 247 (1965)

*34 W.L.DILLING
Chem.Rev. 83, 1 (1983)

*35 M.J.HEARN, S.L.SWANSON
J.Heterocycl.Chem. 18, 207 (1981)

*36 H.MAUSER
Formale Kinetik, Düsseldorf (1974)

*37 G.GAUGLITZ
GIT Fachz.Lab. 26, 205 (1982)

*38 G.GAUGLITZ
GIT Fachz.Lab. 26, 597 (1982)

*39 H.MAUSER
Z.Naturforsch. 23b, 1021 (1968)

*40 CH.CHYLEWSKI
Angew.Chem. 83, 214 (1971)

*41 a) H.MAUSER
Z.Naturforsch. 19a, 767 (1964)

b) H.MAUSER
Z.Naturforsch. 22b,367,371 (1967)

*42 a) D.KATAKIS
Anal.Chem. 37, 876 (1965)

b) G.GAUGLITZ
Praktische Spektroskopie, Tübingen (1983)
und dort zitierte Literatur

*43 E.LIPPERT, W.LÜDER
J.Phys.Chem. 65, 2430 (1962)

*44 O.KLING, E.NIKOLAISKI, H.L.SCHLÄFER
Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 67, 883 (1963)

*45 B.STEVENS, B.E.ALGAR
J.Phys.Chem. 72, 3468 (1968)

*46 a) G.KAUPP, H.PRINZBACH
Helv.Chim.Acta 52, 956 (1969)

b) G.KAUPP
J.Lieb.Ann.Chem. 1973, 844

*47 K.J.HALL, T.I.QUICKENDEN, D.W.WATTS
J.chem.Educ. 53, 493 (1976)

*48 D.FASSLER, R.GADE, W:GÜNTHER
Z.Chem. 20, 116 (1980)

*49 D.FASSLER, R.GADE, W.GÜNTHER
Z.Chem. 20, 229 (1980)

*50 H.MAUSER, U.HEZEL
Z.Naturforsch. 26b, 203 (1971)

*51 J.BLANC
J.Phys.Chem. 74, 4037 (1970)

*52 H.D.ILGE, R.PAETZOLD
Z.phys.Chem.(Leipzig) 264, 849 (1983)

*53 H.MAUSER, V.STARROCK, H.-J.NIEMANN
Z.Naturforsch. 27b, 1354 (1972)

*54 E.L.SIMMONS
S.Afr.J.Chem. 33, 100 (1980)

*55 H.-J.NIEMANN, H.MAUSER
Z.Phys.Chem.(N.F.) 82, 295 (1972)

*56 H.MAUSER, D.J.FRANCIS, H.-J.NIEMANN
Z.Phys.Chem.(N.F.) 82, 318 (1972)

*57 J.C.ANDRE, M.BOUCHY, J.KOSSANYI
J.Photochem. 22, 213 (1983)

*58 B.S.ERLER, D.R.TYLER
J.Photochem. 19, 25 (1982)

*59 H.D.ILGE
Z.Chem. 20, 274 (1980)

*60 H.MAUSER
Z.Naturforsch. 30c, 157 (1975)

*61 a) D.M.HIMMELBLAU, C.R.JONES, K.B.BISCHOFF
Ind.Eng.Chem.Fundam. 6, 539 (1967)

b) I.D.GAY
J.Phys.Chem. 75, 1610 (1971)

*62 a) A.RAKOWSKI
Z.Phys.Chem.(Leipzig) A57, 321 (1907)

b) N.M.RODIGUIN, E.N.RODIGUINA
Consecutive Chemical Reactions, Princeton (1964)

*63 G.LACHMANN, H.LACHMANN, H.MAUSER
Z.Phys.Chem.(N.F.) 120, 9 (1980)

*64 G.GAUGLITZ, T.KLINK
Z.Phys.Chem.(N.F.) 126, 177 (1981)

*65 P.MAC CARTHY
J.chem.Educ. 60, 922 (1983)

*66 L.BIEBERBACH
Einführung in die Theorie der Differentialgleichungen
im reellen Gebiet, Berlin,Göttingen,Heidelberg (1956)

*67 F.JEHLE, H.MÖLLER, H.ZEITLER
Analytische Geometrie der Abbildungen, München (1969)

*68 G.PICKERT
Analytische Geometrie, 6.Auflage, Leipzig (1967)

*69 G.M.WYMAN
Mol.Photochem. 6, 81 (1974)

*70 E.FISCHER
J.Phys.Chem. 71, 3704 (1967)

*71 J.BLANC, D.L.ROSS
J.Phys.Chem. 72, 2817 (1968)

*72 H.D.ILGE
Z.Phys.Chem.(Leipzig) 260, 673 (1979)

*73 H.MAUSER, H.-J.NIEMANN, R.KRETSCHMER
Z.Naturforsch. 27b, 1349 (1972)

*74 G.GAUGLITZ
J.Photochem. 5, 41 (1976)

*75 R.FRANK, G.GAUGLITZ
Chem.Anlag.Verf. 1978, 19

*76 a) C.A.PARKER; Proc.Roy.Soc. A220, 104 (1953)
b) C.A.PARKER Trans.Farad.Soc. 50, 1213 (1954)
c) C.G.HATCHARD, C.A.PARKER
Proc. Roy. Soc. A235, 518 (1956)

*77 J.N.DEMAS et.al.
J.Phys.Chem. 85, 2766 (1981)

*78 W.D.BOWMAN, J.N.DEMAS
J.Phys.Chem. 80, 2434 (1976)

*79 D.E.NICODEM, M.L.P.F.CABRAL, J.C.N.FERREIRA
Mol.Photochem. 8, 213 (1977)

*80 U.HEZEL
Zeiss-Mitteilungen 5, 316 (1971)

*81 G,ZIMMERMAN, L.-Y.CHOW, K.-J.PAIK
J.Amer.Chem.Soc. 80, 3528 (1958)

*82 J.GRIFFITHS
Chem.Soc.Rev. 1, 481 (1972)

*83 S.MONTI, G.ORLANDI, P.PALMIERI
Chem.Phys. 71, 87 (1982)

*84 K.M.HARTMANN
Wirkungsspektrometrie
in: Biophysik, Hrsg.: W.HOPPE et.al., Berlin (1982)

*85 IUPAC
Recommended Standards for reporting Photochemical Data
Pure Appl. Chem. 54, 1252 (1982)

*86 a) J.STOER
Einführung in die Numerische Mathematik I, (1979)
b) J.STOER, R.BULIRSCH
Einführung in die Numerische Mathematik II, (1978)
Heidelberger Taschenbücher, Berlin, Heidelberg, New York
c) A.RALSTON, PH.RABINOWITZ
A first Course in Numerical Analysis
2nd Edition, Auckland (1981)

*87 C.H.REINSCH
Num.Math. 10, 177 (1967)

*88 a) H.SPÄTH
Algorithmen für elementare Ausgleichsmodelle, München,Wien (1973)

b) H.SPÄTH
Algorithmen für multivariable Ausgleichsmodelle, München (1974)

c) H.SPÄTH
Spline-Algorithmen, München (1974)

*89 W.JENTSCH
Digitale Simulation kontinuierlicher Systeme, München, Wien (1969)

*90 G.W.MÜLLER, V.SCHELLER
Plotprogramme in BASIC vorwiegend mit Splinefunktionen
München, Wien (1983)

*91 a) G.ENGELN-MÜLLGES, F.REUTTER
Formelsammlung zur Numerischen Mathematik mit Standard FORTRAN-Programmen, 4.Auflage, Mannheim, Wien, Zürich (1984)

b) Formelsammlung zur Numerischen Mathematik mit BASIC-Programmen
Mannheim, Wien, Zürich (1983)

*92 J.PEIL
Ein Verfahren zur nichtlinearen Approximation und seine Anwendung auf verschiedene naturwissenschaftliche, technische und medizinische Probleme, Nova Acta Leopoldina 35,Nr.195 (1970)

*93 A.R.GREGORY, D.F.WILLIAMS
J.Phys.Chem. 83, 2652 (1979)

*94 G.N.LEWIS, T.T.MAGEL, B.LIPKIN
J.Amer.Chem.Soc. 62, 2973 (1940)

*95 TH.FÖRSTER
Z.Elektrochem. 56, 716 (1952)

*96 a) E.FISCHER
Mol.Photochem. 5, 227 (1973)

b) J.SALTIEL
Mol.Photochem. 5, 231 (1973)

*97 G.ORLANDI, W.SIEBRAND
Chem.Phys.Lett. 30, 352 (1975)

*98 G.ORLANDI, G.MARCONI
Nuovo Cimento 63B, 332 (1981)

*99 A.WOLF, H.H.SCHMIDTKE, J.V.KNOP
Theor.Chim.Acta. 42, 37 (1978)

*100 G.ORLANDI, P.PALMIERI, G.POGGI
J.Amer.Chem.Soc. 101, 3492 (1979)

*101 a) B.I.GREENE, R.M.HOCHSTRASSER, R.B.WEISMAN
Chem.Phys.Lett. 62, 428 (1979)
b) B.I.GREENE, R.M.HOCHSTRASSER, R.B.WEISMAN
Chem.Phys. 49, 289 (1980)
c) R.M.HOCHSTRASSER
Pure Appl.Chem. 52, 2683 (1980)
d) J.A.SYAGE, W.R.LAMBERT, P.M.FELKER, A.H.ZEWAIL, R.M.HOCHSTRASSER
Chem.Phys.Lett. 88, 266 (1982)

*102 TH.STACHELEK, TH.A.PAZOHA, W.M.MC CLAIN, R.P.DRUCKER
J.Chem.Phys. 66, 4540 (1977)

*103 E.HEUMANN, W.TRIEBEL, R.UHLMANN, B.WILHELMI
Chem.Phys.Lett. 45, 425 (1977)

*104 O.TESCHKE, E.P.IPPEN, G.R.HOLTON
Chem.Phys.Lett. 52, 233 (1977)

*105 M.SUMITANI, N.NAKASHIMA, K.YOSHIHARA
Chem.Phys.Lett. 68, 255 (1979)

*106 E.KÖLLE
Dissertation, Tübingen (1978)

*107 S.D.COHEN, M.V.MIJOVIC, G.A.NEWMAN
Chem.Commun. 1968, 722

*108 R.G.SALOMON
Tetrahedron 39, 485 (1983)

*109 M.A.FOX, N.J.SINGLETARY
J.Org.Chem. 47, 3412 (1982)

*110 J.BENDIG, M.BEYERMANN, D.KREYSIG, R.SCHÖNEICH, M.SIEGMUND
J.prakt.Chem. 320, 798 (1978)

*111 T.V.LESHINA, K.M.SALIKHOV, R.Z.SAGDEEV, S.G.BELYAEVA,
V.J.MARYASOVA, P.A.PURTOV, YU.N.MOLIN
Chem.Phys.Lett. 70, 228 (1980)

*112 G.WETTERMARK, Arkiv Kemi 30, 185 (1968)

*113 E.FISCHER et.al.
a) J.Phys.Chem. 82, 1638 (1978)
b) J.Phys.Chem. 84, 403 (1980)
c) Bull.Soc.Chim.Belg. 88, 889 (1979)
d) J.Chem.Soc. Perkin II 1981, 1264
e) J.Molec.Struct. 84, 219 (1982)

*114 G.G.ALOISI, U.MAZZUCATO, J.B.BIRKS, L.MINUTI
J.Amer.Chem.Soc. 99, 6340 (1977)

*115 a) J.SALTIEL, D.W.EAKER
Chem.Phys.Lett. 75, 209 (1980)
b) H.GÖRNER, D.W.EAKER, J.SALTIEL
J.Amer.Chem.Soc. 103, 7164 (1981)

*116 S.A.KRYSANOV, M.V.ALFIMOV
Chem.Phys.Lett. 98, 176 (1983)

*117 L.A.BREY, G.B.SCHUSTER, H.G.DRICKAMER
J.Amer.Chem.Soc. 101, 129 (1979)

*118 a) A.A.LAMOLA, G.S.HAMMOND
J.Chem.Phys. 43, 2129 (1965)
b) C.A.PARKER, I.A.JOYCE
Trans.Farad.Soc. 62, 2785 (1966)
c) A.R.HORROCKS, F.WILKINSON
Proc.Roy.Soc. A306, 257 (1968)
d) S.G.HADLEY
Chem.Phys.Lett. 6, 549 (1970)
J.Phys.Chem. 75, 2083 (1971)

*119 a) M.A.EL-SAYED
J.Chem.Phys. 38, 2834 (1963)

b) S.K.LOWER, M.A.EL-SAYED
Chem.Rev. 66, 199 (1965)

*120 I.G.ROSS
Ultraviolet Spectroscopy and Excited States of Heterocyclic Molecules
in: O.BUCHARDT, Photochemistry of Heterocyclic Compounds,
Gen.Hetero.Chem.Ser., New York, London, Sydney, Toronto (1976)

*121 a) R.M.HOCHSTRASSER, C.MARZZACCO
J.Chem.Phys. 49, 971 (1968)

b) H.DEWEY, S.G.ITADLEY
Chem.Phys.Lett. 12, 57 (1971)

c) T.AZUMI
Chem.Phys.Lett. 17, 211 (1972)

*122 E.C.LIM, Y.H.LI
Chem.Phys.Lett. 4, 25 (1969)

*123 G.ORLANDI, G.POGGI, G.MARCONI
J.chem.Soc. Faraday II 76, 598 (1980)

*124 A.A.LAMOLA, N.J.TURRO
Energy Transfer and Organic Photochemistry
in: P.A.LEERMAKERS, A.WEISSBERGER (ed.), Technique of
Organic Chemistry Vol. XIV, New York (1969)

*125 P.J.WAGNER
Energy Transfer in Solution
in: A.A.LAMOLA, Creation and Detection of the Excited State
Vol.I(a), New York (1971)

*126 F.A.COLLINS
Mol.Photochem. 8, 113 (1977)

*127 H.MORRISON, A.MILLER
Tetrahedron 37, 3405 (1981)

*128 a) P.J.WAGNER
J.Chem.Phys. 45, 2335 (1966)

b) D.R.KEARNS, W.A.CASE
J.Amer.Chem.Soc. 88, 5087 (1966)

*129 G.FAVARO
J.Photochem. 22, 233 (1983)

*130 G.BARTOCCI, G.FAVARO
J.Photochem. 11, 79 (1979)

*131 J.SALTIEL, D.W.-L.CHANG, E.D.MEGARITY
J.Amer.Chem.Soc. 96, 6521 (1974)

*132 L.ALDER, D.GLOYNA, W.WEGENER, F.PRAGST, H.G.HENNING
Chem.Phys.Lett. 64, 503 (1979)

*133 G.FISCHER, K.A.MUSZKAT, E.FISCHER
Isr. J.Chem. 6, 965 (1968)

*134 S.P.MC GLYNN, T.AZUMI, M.KASHA
J.Chem.Phys. 40, 507 (1964)

*135 A.R.GUTIERREZ, D.G.WHITTEN
J.Amer.Chem.Soc. 96, 7128 (1974)

*136 A.R.GUTIERREZ, D.G.WHITTEN
J.Amer.Chem.Soc. 98, 6233 (1976)

*137 J.W.HAPP, J.A.FERGUSON, D.G.WHITTEN
J.Org.Chem. 37, 1485 (1972)

*138 K.TAKAGI, Y.OGATA
J.Org.Chem. 47, 1409 (1982)

*139 M.S.WRIGHTON, D.S.GINLEY, M.A.SCHROEDER, D.L.MORSE
Pure Appl.Chem. 41, 671 (1975)

*140 H.GÖRNER, D.SCHULTE-FROHLINDE
Chem.Phys.Lett. 101, 79 (1983)

*141 P.BORTOLUS, G.CAUZZO, U.MAZZUCATO, G.GALIAZZO
Z.Phys.Chem.(N.F.) 63, 29 (1969)

*142 P.BORTOLUS, G.CAUZZO
Trans.Farad.Soc. 66, 1161 (1970)

*143 G.GALIAZZO, P.BORTOLUS, F.MASETTI
J.chem.Soc. Perkin II 1975, 1712

*144 P.BORTOLUS, F.MASETTI, G.GALIAZZO
J.Photochem. 5, 479 (1976)

*145 G.BARTOCCI, U.MAZZUCATO, P.BORTOLUS
J.Photochem. 6, 309 (1976/77), loc.cit. *21 f)

*146 G.GENNARI, G.CAUZZO, G.GALIAZZO
J.Phys.Chem. 81, 1551 (1977)

*147 F.MASETTI, G.BARTOCCI, U.MAZZUCATO, G.GALIAZZO
Gazz. Chim. Ital. 112, 255 (1982)

*148 G.G.ALOISI, U.MAZZUCATO, A.SPALLETTI
Z.Phys.Chem. (N.F.) 133, 107 (1983)

*149 K.A.MUSZKAT
Topics Curr.Chem. 88, 89 (1980)
und dort zitierte Literatur

*150 G.CIAMICIAN, P.SILBER
Chem.Ber. 35, 4218 (1902)

*151 C.O.PARKER, P.E.SPOERRI
Nature 166, 603 (1950)

*152 A.SMAKULA, A.WASSERMANN
Z.phys.Chem.(Leipzig) A155, 353 (1931)

*153 A.SMAKULA
Z.phys.Chem.(Leipzig) B25, 90 (1934)

*154 P.HUGELSHOFER, J.KALVODA, K.SCHAFFNER
Helv.Chim.Acta 43, 1322 (1960)

*155 TH.D.DOYLE, N.FILIPESCU, W.R.BENSON, D.BANES
J.Amer.Chem.Soc. 92, 6371 (1970)

*156 A.GILBERT
Photochemistry-Specialist Periodical Reports, London

*157 E.V.BLACKBURN, C.E.LOADER, C.J.TIMMONS, loc.cit. *6i

*158 W.H.LAARHOVEN, TH.J.H.M.CUPPEN, R.J.F.NIVARD
Rec.Trav.Cim.Pays-Pas 87, 687 (1968)

*159 H.GÜSTEN, L.KLASINC
Tetrahedron 24, 5499 (1968)

*160 CH.GOEDICKE, H.STEGEMEYER
Chem.Phys.Lett. 17, 492 (1972)

*161 P.RUGGLI, A.STAUB
Helv.Chim.Acta 20, 37 (1937)

*162 W.TEMPLETON
Chem.Commun. 1970, 1412

*163 T.D.ROBERTS
Chem.Commun. 1971, 362

*164 A.H.A.TINNEMANS, W.H.LAARHOVEN
Tetrahedron Lett. 11, 817 (1973)

*165 E.J.LEVI, M.ORCHIN
J.Org.Chem. 31, 4302 (1966)

*166 D.J.COLLINS, J.J.HOBBS
Chem.Ind. 1965, 1725

*167 S.M.KUPCHAN, H.C.WORMSER
J.Org.Chem. 30, 3792 (1965)

*168 R.M.ELOFSON, F.F.GADALLAH
J.Org.Chem. 36, 1769 (1971)

*169 R.SRINIVASAN, J.C.POWERS jr.
J.Chem.Phys. 39, 580 (1963)

*170 R.B.CUNDALL
Prog.React.Kinetics 2, 167 (1964)

*171 H.O.KALINOWSKI, H.KESSLER
Topics Stereochem. 7, 295 (1973)

*172 G.B.KISTIAKOWSKY, W.R.SMITH
J.Amer.Chem.Soc. 56, 638 (1934)

*173 A.SANTORO
J.Amer.Chem.Soc. 89, 4545 (1967)

*174 H.GÜSTEN, D.SCHULTE-FROHLINDE
Tetrahedron Lett. 41, 3567 (1970)

*175 D.G.WHITTEN
Photoreduction and Photoaddition Reactions of Heterocyclic Compounds
in: O.BUCHARDT, Photochemistry of Heterocyclic Compounds,
Gen.Hetero.Chem.Ser., New York, London, Sydney, Toronto (1976)

*176 P.S.MARIANO
Tetrahedron 39, 3845 (1983)

*177 H.SUHR, U.SCHÜCKER
Synthesis 1970, 431

*178 a) I.H.LEAVER, B.MILLIGAN, L.A.HOLT
Austr.J.Chem. 29, 437 (1976)

b) B.MILLIGAN, L.A.HOLT
Austr.J.Chem. 27, 195 (1974)

*179 S.FUTAMATA, H.OHTA, Y.KAMIYA
Chem.Letters 1982, 381

*180 R.P.SEIBER, H.L.NEEDLES
J.Chem.Soc. Chem.Commun. 1972, 209

*181 a) F.R.STERMITZ, R.P.SEIBER, D.E.NICODEM
J.Org.Chem. 33, 1136 (1968)

b) F.R.STERMITZ, C.C.WEI, W.H.HUANG
J.Chem.Soc. Chem.Commun. 1968, 482

c) F.R.STERMITZ, C.C.WEI, C.M.O'DONNELL
J.Amer.Chem.Soc. 92, 2745 (1970)

*182 PH.KUMLER, R.A.DYBAS
J.Org.Chem. 35, 125 (1970)

*183 H.H.PERKAMPUS, TH.BLUHM
Tetrahedron 28, 2099 (1972)

*184 a) H.H.PERKAMPUS, B.BEHJATI
J.Heterocycl.Chem. 11, 511 (1974)

b) B.BEHJATI, TH.BLUHM
J.Heterocycl.Chem. 16, 1639 (1979)

*185 O.S.FEDOROVA, S.E.OLKIN, V.M.BERDNIKOV
Z.phys.Chem.(Leipzig) 263, 529 (1982)

*186 S.C.SHIM, S.K.LEE
Synthesis 1980, 116

*187 HOUBEN-WEYL-MÜLLER
Methoden der Organischen Chemie, Stuttgart (1975)
Band 4/5a, Photochemie I und II
a) H.MEIER, cis-trans-Isomerisierungen der CC-Doppelbindung I,189
b) V.ZANKER, Pyridine und benzokondensierte Derivate I,593
c) G.KAUPP, Dimere I,326

*188 A.J.FLOYD, S.F.DYKE, S.E.WARD
Chem.Rev. 76, 509 (1976)

*189 J.GRIMSHAW
Chem.Soc.Rev. 10, 181 (1981)

*190 S.BINIECKI, A.BULACINSKI
Acta Pol. Pharm. 26, 101 (1969)

*191 P.A.CLARET, A.G.OSBORNE
Alkylquinolines and Arylquinolines
in: G.JONES (ed.), Quinolines Part II
Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore (1982)

*192 J.L.EVERETT, G.A.R.KON
J.Chem.Soc. 1948, 1601

*193 J.L.R.WILLIAMS, R.E.ADEL, J.M.CARLSON, G.A.REYNOLDS, D.G.BORDEN, J.A.FORD jr.
J.Org.Chem. 28, 387 (1963)

*194 E.BUCKLES, N.G.WHEELER
Org.Synth., Coll.Vol. IV 857,(1963)

*195 a) D.DE TAR, Y.W.CHU
J.Amer.Chem.Soc. 77, 4410 (1955)

b) J.A.T.BEARD, A.R.KATRITZKY
Rec.Trav.Chim. 78, 592 (1959)

*196 B.D.SHAW, E.A.WAGSTAFF
J.Chem.Soc. 1933, 77

*197 A.P.PHILLIPS
J.Amer.Chem.Soc. 76, 3986 (1954)

*198 R.L.MALAN, P.M.DEAN
J.Amer.Chem.Soc. 69, 1797 (1947)

*199 DEUTSCHER NORMENAUSSCHUSS (DNA), Beuth-Vertrieb (Berlin)
a) DIN 1349 Durchgang optischer Strahlung durch Medien
b) DIN 5031 Strahlungsphysik im optischen Bereich und Lichttechnik
c) DIN 32635 Absorptionsspektralphotometrische Analyse von Lösungen
d) Quantenbestrahlungsstärke I_0, loc.cit. *84

*200 D.C.WIGFIELD
J.chem.Educ. 59, 27 (1982)

*201 I.N.BRONSTEIN, K.A.SEMENDJAJEW
Taschenbuch der Mathematik, Frankfurt/M., Zürich (1973)

*202 a) R.B.WOODWARD, R.HOFFMANN
Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, Weinheim (1970)

b) P.WIELAND, H.KAUFMANN
Die Woodward-Hoffmann-Regeln, Einführung und Handhabung, Basel, Stuttgart (1972)

*203 A.R. GUTIERREZ
Diss. Abstr. Int. B36, 5041 (1975/76)

*204 G.DREFAHL, G.RASCH
Z.Phys.Chem.(Leipzig) 213, 352 (1960)

*205 T.ARAI, T.KARATSU, H.SAKURAGI, K.TOKUMARU
Chem.Lett. 1981, 1377

*206 I.YAMAZAKI, K.SUSHIDA, H.BABA
J.Lum. 18/19, 425 (1979)

*207 R.ZURMÜHL
Matrizen und ihre technischen Anwendungen, Berlin, Göttingen Heidelberg (1964)

L e b e n s l a u f

Am 6.November 1950 wurde ich in Halle (Saale) als Sohn des Verwaltungsangestellten Fritz Ursin und seiner Ehefrau Hildegard, geb. Barthold geboren.

In Düsseldorf besuchte ich von 1957 bis 1961 die Grundschule und anschließend bis 1969 das Humboldt-Gymnasium.
Bis 1971 war ich dann Schüler der Fachoberschule für Technik in Wuppertal-Barmen, an der ich das Zeugnis der Fachhochschulreife erhielt.

1969/70 erhielt ich am Textiltechnischen Institut der Firma Glanzstoff AG., Wuppertal-Elberfeld eine Ausbildung in Chemiefasertechnologie.
Von 1971 bis 1974 war ich Student im Fachbereich Mathematik und Naturwissenschaften der Gesamthochschule Wuppertal.
Dort wurde ich mit der Arbeit "Bestimmung der oberen Grenzen der Permeabilität von Membranen aus Regeneratcellulose im Fließgleichgewicht" zum Ingenieur der Fachrichtung Textilchemie graduiert.

1974 begann ich das Chemiestudium an der Universität Düsseldorf, das ich 1980 mit der Diplomarbeit zum Thema "Kinetische Untersuchungen zur Ringöffnung bei Coumarin-Derivaten" am Institut für Physikalische Chemie I unter der Anleitung von Prof. H.-H. Perkampus beendete.

Seit 1.Oktober 1981 bin ich Wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Physikalische Chemie I der Universität Düsseldorf.

Mit den Arbeiten an der vorliegenden Dissertation begann ich im Frühjahr 1981.

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606